

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В. Н. КАРАЗІНА

**ЗБІРНИК ЗАВДАНЬ**  
**з термодинаміки і статистичної фізики**

Навчальний посібник

Харків – 2016

УДК 536.75(075.8)

ББК 22.317я73

64

*Затверджено до друку рішенням*

*Вченої ради*

*Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна*

*(протокол № \* від \* вересня 2015 року)*

**Рецензенти:**

**В. В. Яновський**, доктор фіз.-мат. наук, професор, начальник відділу теорії конденсованого стану матерії Інституту Монокристалів НАНУ;

**Ю. В. Слюсаренко**, доктор фіз.-мат. наук, член-кореспондент НАНУ, начальник відділу статистичної фізики та квантової теорії поля Інституту теоретичної фізики імені О. І. Ахієзера ННЦ ХФТІ НАНУ.

64

**Збірник завдань з термодинаміки і статистичної фізики:**  
навчальний посібник. [уклад. А. Г. Гах, В. Д. Ходусов, А. С. Наумовець]. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 137 с.

У збірку включені завдання, які розв'язувалися на практичних заняттях із загального курсу «Термодинаміка і статистична фізика» студентами 4 курсу фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Збірка складається з двох частин. У першій частині задачника розглядаються завдання, пов'язані з термодинамікою, а в другій частині – із статистичною фізикою. Задачник призначений для студентів фізичних і інженерно-фізичних спеціальностей університетів України.

**УДК 536.75(075.8)**

**ББК 22.317я73**

© Харківський національний університет імені  
В. Н. Каразіна, 2015

© Гах А. Г., Ходусов В. Д., Наумовець А. С. уклад., 2016

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2016

**Зміст**

**Частина 1. Термодинаміка**

Передмова	4
1. Деякі математичні питання	4
2. Робота в квазістатичній термодинаміці	12
3. Основні термодинамічні процеси. Теплоємність	21
4. Циклічні процеси. ККД теплових машин	36
5. Термодинамічні потенціали і коефіцієнти	50
6. Термодинаміка реальних газів	68
7. Термодинаміка діелектриків і магнетиків	83
8. Термодинаміка систем зі змінною кількістю речовини	95
9. Умови рівноваги і стійкості термодинамічних систем	106
10. Фазові переходи	116
Література	136

## Передмова

Володіння методами сучасної термодинаміки і статистичної фізики, яка являє собою одну з найважливіших частин курсу теоретичної фізики, є невід'ємною частиною повноцінної фізичної освіти. У даному навчальному посібнику враховано багаторічний досвід викладання авторами термодинаміки і статистичної фізики на фізико-технічному факультеті Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Це визначило структуру навчального посібника: перша частина присвячена методиці вирішення завдань з термодинаміки, а друга частина – зі статистичної фізики. Для більшості задач наведені докладні рішення, що дозволяють зрозуміти методику і перейнятися усіма тонкощами їх вирішення. Розв'язання наведених задач для самостійної роботи дає можливість закріпити отримані навички. На початку розглядаються деякі математичні питання, що виникають при розв'язанні задач, а далі наведено найбільш характерні задачі з усіх основних розділів курсу термодинаміки і статистичної фізики.

### 1. Деякі математичні питання

Нехай на площині змінних  $(x, y)$  задані дві системи кривих за допомогою рівнянь  $\xi = \text{const}$  і  $\eta = \text{const}$ , де  $\xi = \xi(x, y)$  і  $\eta = \eta(x, y)$  і, зворотно, на площині  $(\xi, \eta)$  задані криві  $x = \text{const}$  і  $y = \text{const}$ , де  $x = x(\xi, \eta)$  і  $y = y(\xi, \eta)$  – функції, зворотні функціям  $\xi$  і  $\eta$ .

Будемо при цьому вважати відповідність між парами  $(x, y)$  і  $(\xi, \eta)$  взаємно однозначним.

Якобіаном (функціональним визначником) для двох змінних називається визначник вигляду:

$$D = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{vmatrix}.$$

Геометричний його сенс полягає в тому, що абсолютна величина  $D$  дає коефіцієнт зміни елементарної площі при переході від

$(x, y)$ -площини до  $(\xi, \eta)$ -площини: елементарна площа  $dx dy$  переходить у

$$d\sigma = |D| dx dy.$$

Відзначимо деякі важливі властивості якобіанів.

1) 
$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = - \frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = - \frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)}.$$

2) Теорема множення якобіанів

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(u, v)}.$$

3) Вираз для зворотного якобіана

3) 
$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \frac{1}{\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)}}.$$

4) Всяка часткова похідна може бути записана у формі якобіана другого порядку:

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_y & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_y.$$

**Задача 1.1** Показати, що якщо три величини  $x, y, z$  пов'язані між собою  $f(x, y, z) = 0$ , то має місце рівність

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

**Розв'язання.** Співвідношення  $f(x, y, z) = 0$  визначає кожен з величин  $x, y, z$  як функцію двох інших. Покладемо, наприклад, що  $z = z(x, y)$ . Тоді припущення

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

представляється як сума величин, пропорційних незалежним припущенням  $dx$  і  $dy$ . Якщо ж ці останні припущення вибрати так, щоб

$dz=0$ , тобто  $dx = (\partial x / \partial y)_z dy$ , то, розділивши на  $dy$ , отримаємо

$$0 = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x,$$

звідки безпосередньо і випливає написане в умові задачі співвідношення.

Використаний вище спосіб позначення часткових похідних, наприклад  $(\partial z / \partial x)_y$  замість  $\partial z(x, y) / \partial x$ , в даній задачі абсолютно не обов'язковий. Однак він прийнятий у термодинаміці, оскільки на практиці виявляється більш зручним вказати фіксовані величини, ніж повністю виписувати аргументи функції що диференціюється (тим більше що вибір цих аргументів найчастіше неоднозначний). Збереження цієї традиції в термодинаміці підтримується також і певною наочністю такого способу позначення, коли фізична величина диференціюється по іншій (теж фізичній величині) при фіксації певних параметрів системи.

В якості величин  $(x, y, z)$  можуть фігурувати різні термодинамічні змінні, наприклад  $(P, V, T)$ , тощо. Якщо число параметрів, що описують систему, більше трьох, то зазначене співвідношення має місце по відношенню до будь-якої трійці з них за умови, що інші параметри фіксовані. Прикладом використання отриманої формули може служити співвідношення

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{PN} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{VN} / \left( - \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{TN}.$$

**Задача 1.2** Показати, що диференційна форма двох змінних

$$dQ = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

завжди має інтегруючий множник  $\mu(x, y)$ , такий, що

$$\mu \delta Q = dU(x, y).$$

і сформулювати процедуру його знаходження.

**Розв'язання.** Якщо задана диференційна форма з самого початку представляє повний диференціал деякої функції  $U(x, y)$ , тобто

$$Mdx + Ndy = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy,$$

то внаслідок

$$\left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_x \right)_y$$

функції  $M(x, y)$  і  $N(x, y)$  задовольняють умові

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y,$$

і навпаки, якщо  $M$  і  $N$  задовольняють цьому співвідношенню, то задана форма являє собою повний диференціал. Відзначимо, що, вважаючи  $U(x, y) = C$ , ми отримуємо на площині  $(x, y)$  сімейство непересічних кривих  $y = y(x, C)$ , що є рішенням диференційного рівняння  $dU = 0$ , або

$$y' = - \frac{M(x, y)}{N(x, y)}.$$

Покладемо тепер, що функції  $M(x, y)$  і  $N(x, y)$  написані вище умові не задовольняють і  $\delta Q$  не є повним диференціалом. Покажемо, що можна знайти таку функцію  $\mu(x, y)$ , помноживши на яку початкову диференційну форму  $\delta Q$ , ми отримаємо, що  $\mu(x, y)\delta Q = dU(x, y)$ , тобто

$$\mu Mdx + \mu Ndy = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_x dy.$$

З умови

$$\left( \frac{\partial \mu M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial \mu N}{\partial x} \right)_y$$

маємо

$$N \frac{\partial \mu}{\partial x} - M \frac{\partial \mu}{\partial y} = \mu \left( \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right),$$

звідки

$$N \frac{\partial \ln \mu}{\partial x} - M \frac{\partial \ln \mu}{\partial y} = \frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x}.$$

Це лінійне неоднорідне диференційне рівняння в часткових похідних першого порядку типу

$$P \frac{\partial z}{\partial x} + Q \frac{\partial z}{\partial y} = R,$$

де  $z = \ln \mu$ ,  $P = N(x, y)$ ,  $P = -M(x, y)$ ,  $R = \partial M / \partial y - \partial N / \partial x$ . Розв'язок таких рівнянь звичайно шукається в неявному вигляді  $V(x, y, z) = 0$  (або const). Враховуючи, що

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz,$$

звідки безпосередньо випливає, що

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\partial V}{\partial x} / \frac{\partial V}{\partial z}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\partial V}{\partial y} / \frac{\partial V}{\partial z},$$

отримуємо для функції  $V(x, y, z)$  вже однорідне рівняння

$$P \frac{\partial V}{\partial x} + Q \frac{\partial V}{\partial y} + R \frac{\partial V}{\partial z} = 0,$$

якому відповідає система двох звичайних диференціальних рівнянь (рівнянь для характеристик)

$$\frac{dx}{P} = \frac{dy}{Q} = \frac{dz}{R}.$$

Вибираючи першим з них рівняння

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Q}{P} = -\frac{M(x, y)}{N(x, y)},$$

ми можемо записати його розв'язок у вигляді  $y = y(x, C_1)$ , вирішуючи яке відносно константи інтегрування  $C_1 = \varphi_1(x, y)$ , ми отримуємо перший інтеграл системи, що є також і інтегралом початкового рівняння  $Mdx + Ndy = 0$ . Права частина другого диференціального рівняння

$$\frac{dz}{dx} = \frac{R}{P} \left( \text{або рівняння } \frac{dz}{dy} = \frac{R}{Q} \right),$$

не залежить від  $z$ , що відразу визначає другу константу інтегрування – довільний зсув початку відліку змінної  $z$ . Інтегруючи це рівняння з урахуванням отриманого зв'язку  $C_1 = \varphi_1(x, y)$ , приходимо до розв'язку, вирішеному відносно  $z$

$$z = C_2 + \varphi_2(x, y),$$

яке є частковим розв'язком для інтегруючого множника:

$$\mu(x, y, z) = \text{const} \cdot e^{\varphi_2(x, y)}.$$

Маючи у розпорядженні перші інтеграли  $C_1$  і  $C_2$  розглянутої системи диференціальних рівнянь, можна записати і загальний розв'язок початкового неоднорідного рівняння (або однорідного рівняння  $dV = 0$ ) у вигляді довільної функції від констант  $C_1$  і  $C_2$ ,

$$V(x, y, z) = \Phi(C_1, C_2) = \Phi(\varphi_1(x, y), z - \varphi_2(x, y)) = 0,$$

вирішуючи яке відносно  $C_2 = z - \varphi_2(x, y)$ , отримаємо

$$z = \varphi_2(x, y) + \Psi(\varphi_1(x, y)),$$

де  $\Psi(C_1)$  – довільна функція свого аргументу, або, переписуючи це співвідношення для інтегруючого множника  $\mu(x, y)$  початкової диференціальної форми двох змінних  $\delta Q$

$$\mu(x, y) = e^z = e^{\varphi_2(x, y)} X(\varphi_1(x, y)),$$

де  $X(C_1) = \exp\{\Psi(x, y)\}$  – довільна функція свого аргументу. З цього співвідношення зокрема випливає, що якщо  $\mu(x, y)$  є інтегруючим множником диференціальної форми  $\delta Q$ , то

$$\mu_1(x, y) = \mu(x, y) \cdot X_1(\varphi_1(x, y)),$$

де  $X_1(C_1)$  – довільна функція інтеграла  $C_1 = \varphi_1(x, y)$  однорідної диференціальної форми  $Mdx + Ndy = 0$ , також є інтегруючим множником цієї форми.

Зазвичай на практиці нас цілком задовольняє частковий розв'язок для  $\mu$ , тому довільну функцію  $X(\varphi_1(x, y))$  намагаються вибрати так, щоб розв'язок для  $\mu$  виглядав би найбільш економним.

**Задача 1.3** Показати, що диференціальний вираз для роботи  $p dV$  не є повним диференціалом.

**Розв'язання.** Запишемо загальний термодинамічний вираз для роботи

$$\delta W = p dV + x dy,$$

де  $x = 0$  і  $y = T$  або  $y = p$ .

Якби величина  $\delta W$  була повним диференціалом, то мало б місце

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_V = \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_y = 0.$$

Якщо покласти  $y = p$ , то отримаємо  $1 = 0$ , отже,  $\delta W$  не є повним диференціалом.

**Задача 1.4** Визначити умови, за яких між трьома змінними  $(x, y, z)$ , диференціали яких  $dx, dy, dz$  підпорядковані лінійному співвідношенню

$$P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz = 0, \quad (\Pi)$$

що називається рівнянням Пфаффа, існують:

- а) одне співвідношення  $\Phi(x, y, z) = C$  або  $z = z(x, y; C)$ , тобто рівняння Пфаффа допускає дві незалежні змінні;
- б) два співвідношення, тобто розв'язок рівняння  $(\Pi)$  визначається однією незалежною змінною

**Розв'язання.** а) З'ясуємо умови, за яких рівняння  $(\Pi)$  задовольняється функцією  $z = z(x, y)$ . Припустивши це, ми маємо

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy,$$

звідки відразу за допомогою рівняння  $(\Pi)$  випливає

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{P}{R}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{Q}{R}.$$

Однак ця система рівнянь для  $z$  не завжди сумісна. Для забезпечення цієї сумісності будемо вимагати, щоб рівність змішаних похідних

$$\left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right) \right]_x = \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right) \right]_y$$

виконувалося тотожно при всіх  $x$  і  $y$ . Підставляючи сюди похідні  $\partial z / \partial x$  і  $\partial z / \partial y$ , виражені через функції  $P, Q, R$ , отримаємо

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{P}{R} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{P}{R} \right) \frac{Q}{R} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Q}{R} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{Q}{R} \right) \frac{P}{R},$$

звідки, виконуючи диференціювання і переставляючи доданки, отримаємо шукану умову у вигляді

$$P \left( \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} \right) + Q \left( \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} \right) + R \left( \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) = 0. \quad (\Pi^*)$$

Якщо ввести вектор  $\vec{V} = (P, Q, R)$ , то ця умова, за якої рівняння  $(\Pi)$  інтегрується одним співвідношенням, запишеться як

$$(\vec{V} \cdot \text{rot } \vec{V}) = (\vec{V} \cdot [\nabla \times \vec{V}]) = 0.$$

Відзначимо, що, взявши диференціал від співвідношення  $\Phi(x, y, z) = C$ , що є розв'язком початкового рівняння  $(\Pi)$ , ми отримаємо також лінійну по  $dx, dy, dz$  форму, яка може відрізнитися від  $(\Pi)$  тільки загальним множником:

$$0 = d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \Phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \Phi}{\partial z} dz = \mu(x, y, z)(Pdx + Qdy + Rdz),$$

що й доводить, що рівняння  $(\Pi)$ , коефіцієнти якого задовольняють спеціальній умові  $(\Pi^*)$ , має інтегруючий множник, що перетворює цю форму в повний диференціал деякої функції  $\Phi(x, y, z) = C$ .

б) Нехай тепер умова  $(\Pi^*)$ , що зв'язує коефіцієнти  $P, Q, R$  початкового диференційного співвідношення, не виконується. Будемо тоді шукати його розв'язок, який визначається однією незалежною змінною, наприклад  $x$ . Тоді маємо замість  $(\Pi)$

$$P + Q \frac{dy}{dx} + R \frac{dz}{dx} = 0,$$

тобто ми маємо в цьому випадку одне звичайне диференціальне рівняння з двома шуканими функціями. Неоднозначність у виборі розв'язку в цій ситуації виявляється дуже великою. Покладемо, наприклад,  $z = \varphi(x, y)$ , де  $\varphi$  – довільна функція своїх аргументів. Тоді отримаємо звичайне диференціальне рівняння першого порядку відносно невідомої  $y = y(x)$ :

$$P(x, y, \varphi(x, y)) + R(x, y, \varphi(x, y)) \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial x} + \left\{ Q(x, y, \varphi(x, y)) + R(x, y, \varphi(x, y)) \frac{\partial \varphi(x, y)}{\partial y} \right\} \frac{dy}{dx} = 0,$$

загальний розв'язок якого має вигляд

$$y = y(x, C | \varphi).$$

Ще раз підкреслимо, що цей розв'язок визначається однією довільною функцією  $z = \varphi(x, y)$ , тобто довільною поверхнею в просторі  $(x, y, z)$ , і

однією константою, яка обирає одну криву з сімейства  $y = y(x, C | \varphi)$  на цій довільній поверхні.

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 1.5** Знайти інтегруючий множник диференційної форми

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN} dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{TN} + p \right] dV,$$

що виражає І початок, якщо в якості системи обраний ідеальний газ:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{VN} = C_{VN} = N c_{VN} = \text{const}, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{TN} = 0, \quad pV = NkT.$$

**Задача 1.6** Довести основну термодинамічну тотожність

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1.$$

Дана тотожність може розглядатися як умова калібрування абсолютної температури і абсолютної ентропії.

## 2. Робота в квазістатичній термодинаміці

Поняття роботи, що здійснюється системою при зміні її стану, відіграє важливу роль в термодинаміці.

Будь-яка термодинамічна система складається з великої кількості частинок. Енергія цих частинок, що безперервно рухаються і взаємодіють, називається енергією системи. Повну енергію системи поділяють на зовнішню і внутрішню. Частина енергії, що складається з енергії руху системи як цілого і потенційної енергії системи в полі зовнішніх сил, називається зовнішньою енергією. Інша частина енергії системи називається внутрішньою енергією.

У термодинаміці не розглядаються рух системи як цілого і зміна її потенційної енергії при такому русі, тому енергією системи є її внутрішня енергія.

Внутрішня енергія  $U$  є внутрішнім параметром і, отже, при рівновазі залежить від зовнішніх параметрів  $a_i$  і температури  $T$ :

$$U = U(a_1, \dots, a_n, T).$$

При взаємодії термодинамічної системи з навколишнім середовищем відбувається обмін енергією. При цьому можливі два різні способи передачі енергії від системи до зовнішніх тіл: зі зміною зовнішніх параметрів системи і без зміни цих параметрів.

Перший спосіб передачі енергії, пов'язаний зі зміною зовнішніх параметрів, називається *роботою*, другий спосіб – без зміни зовнішніх параметрів, але зі зміною нового термодинамічного параметра (ентропії) – *теплотою*, а сам процес передачі енергії – *теплообміном*.

З молекулярно-кінетичної точки зору теплота пов'язана з рухом атомів і молекул, з яких складаються тіла; вона являє собою мікрофізичну форму передачі енергії від одного тіла до іншого шляхом безпосередньої молекулярної взаємодії, тобто за допомогою обміну енергією між частинками обох тіл, що рухаються хаотично. Робота на відміну від теплоти являє собою макроскопічну впорядковану форму передачі енергії шляхом взаємної дії тіл один на одного.

Говорячи про роботу, яку здійснює система над зовнішніми тілами, ми маємо на увазі роботу сил, з якими розглянута нами система діє на зовнішні тіла. Цю роботу система виконує при певному переміщенні зовнішніх тіл. Ясно тому, що система виконує відмінну від нуля роботу тільки в тих випадках, коли переміщаються зовнішні тіла, іншими словами, коли змінюються зовнішні параметри, що визначають стан системи.

Зауважимо, що робота, що виконується над системою, матиме ту ж величину, але зворотний знак.

**Задача 2.1** Написати для просторово однорідної системи формулу елементарної роботи  $\delta W$ , що виконується нею при розширенні.

**Розв'язання.** Робота термодинамічної системи – це робота в механічному розумінні проти зовнішніх сил, що підтримують певні значення термодинамічних параметрів системи. Якщо заради конкретності покласти, що система знаходиться в термостаті, тобто стан фіксується набором параметрів  $(T, x, N)$ , де  $x = (V, a) = (x_1, \dots, x_k)$ , то робота системи – це кількість енергії, що передається системою оточуючим її тілам при зміні її макроскопічних параметрів  $\{x_i\}$ . Диференційний вираз для роботи при нескінченно малій зміні  $dx = (dV, da) = (dx_1, \dots, dx_k)$  записується за аналогією з відповідною

формулою механіки як

$$\delta W = X dx = \sum_{i=1}^k X_i dx_i.$$

Якщо, залишаючись під впливом прийнятої в механіці термінології, називати величини  $x_i$  термодинамічними «координатами», то  $X_i$  природно вважати термодинамічно спряженими по відношенню до них «силами». Для нескінченно малої зміни параметра  $x$  ми використовуємо математичний символ диференціала  $dx$ , хоча по відношенню до нього справедливо таке зауваження (це мала, але вимірювана макроскопічними приладами зміна величини  $x$ ).

У термодинаміці склалося традиційне розуміння позитивного і негативного знака величини роботи  $\delta W$ : якщо  $\delta W > 0$ , то система здійснює роботу, якщо  $\delta W < 0$ , то над нею виконується робота

$$\delta W_{\text{зовн}} = -\delta W.$$

Найчастіше використовуваний приклад виразу для  $\delta W$  – це робота системи, пов'язана, зі зміною її об'єму (з відсуванням «поршня» в циліндрі, як це зображено на рис. 1, або деякою більш складною зміною форми посудини за типом випинання стінки, яке можна представити як сукупність процесів, зображених на рис. 1):

$$\delta W = p dV.$$

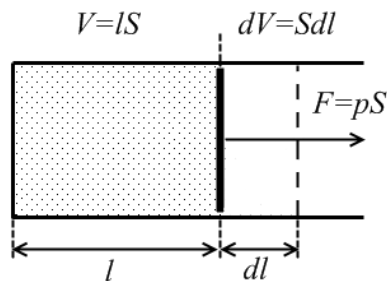


Рис. 1

**Задача 2.2** Отримати вирази для роботи, що виконується газом, і теплоти, переданої газу в ході ізохоричного процесу.

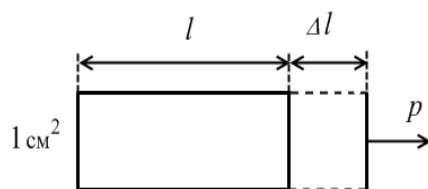


Рис. 2

**Розв'язання.** У випадку розширення або стиснення газу робота виражається формулою  $\delta W = p dV$ . Робота, що виконується при розширенні газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , дорівнює

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Для ізохоричного процесу  $V = \text{const}$  і  $dV = 0$ , тому  $W = 0$ .

Використовуючи перший початок термодинаміки  $\delta Q = dU + \delta W$  і вираз для приросту внутрішньої енергії  $dU = \nu C_V dT$ , отримаємо

$$\delta Q = dU = \nu C_V dT, \quad Q = \nu C_V (T_2 - T_1).$$

**Задача 2.3** Отримати вирази для роботи, що виконується газом, і теплоти, переданої газу в ході ізобаричного процесу.

**Розв'язання.** У випадку розширення або стиснення газу робота виражається формулою  $\delta W = p dV$ . Робота, що виконується при розширенні газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , дорівнює

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Для ізобаричного процесу  $p = \text{const}$  і ми отримуємо

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1).$$

Використовуючи перший початок термодинаміки  $\delta Q = dU + \delta W$  і вираз для приросту внутрішньої енергії  $dU = \nu C_V dT$ , отримаємо

$$\delta Q = dU + \delta W = \nu C_V dT + \nu R dT = \nu C_P dT, \quad Q = \nu C_P (T_2 - T_1).$$

**Задача 2.4** Отримати вирази для роботи, що виконується газом, і теплоти, переданої газу в ході ізотермічного процесу.

**Розв'язання.** У випадку розширення або стиснення газу робота виражається формулою  $\delta W = p dV$ . Робота, що виконується при розширенні газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , дорівнює



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

З рівняння стану ідеального газу  $pV = \nu RT$  для ізотермічного процесу ( $T = \text{const}$ ) отримуємо

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Використовуючи перший початок термодинаміки  $\delta Q = dU + \delta W$  і вираз для приросту внутрішньої енергії  $dU = \nu C_V dT$ , отримаємо

$$\delta Q = \delta W = \nu RT \frac{dV}{V}, \quad Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

**Задача 2.5** Отримати вирази для роботи, що виконується газом, і теплоти, переданої газу в ході адіабатичного процесу.

**Розв'язання.** У випадку розширення або стиснення газу робота виражається формулою  $\delta W = p dV$ . Робота, що виконується при розширенні газу від об'єму  $V_1$  до об'єму  $V_2$ , дорівнює

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

З рівняння Пуассона  $pV^\gamma = \text{const}$  для адіабатичного процесу отримуємо

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] = \frac{\nu RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Враховуючи те, що адіабатичний процес – це процес, що відбувається в умовах теплоізоляції газу, отримаємо  $\delta Q = 0$  і відповідно  $Q = 0$ .

**Задача 2.6** Написати формулу для елементарної роботи  $\delta W$  просторово однорідного елемента пружного середовища, пов'язаної з його подовжньою деформацією.

**Розв'язання.** В якості зазначеного в умові елемента розглянемо однорідний пружний стрижень з перетином  $1 \text{ см}^2$  і довжиною  $l$ . Абсолютну і відносну його деформації позначимо  $\Delta l$  та  $u = \Delta l / l$  (рис. 2). Експериментальний закон Гука пов'язує прямо пропорційною залежністю натяг  $p$  (сила, що розтягує стрижень перерізу  $1 \text{ см}^2$  на величину  $\Delta l$ ) і деформацію  $\Delta l$ . У формі, наданої йому Юнгом, він записується як  $p = Eu$ , де  $E = E(\theta)$  – модуль Юнга, і являє собою термодинамічне рівняння стану. Оскільки  $p$  – зовнішня сила, то робота самого стрижня при його подовженні на  $dl$  дорівнює

$$\delta W = -\delta W_{\text{зовн}} = -p dl = -l p du,$$

звідки робота одиниці об'єму пружного середовища

$$\delta w = \frac{1}{V} \delta W = -p du.$$

**Задача 2.7** Вивести вирази для елементарної роботи одиниці об'єму  $\delta w = \delta W / V$  ізотропного діелектрика, вибираючи в якості зовнішнього параметра  $a$  індукцію  $D$ , поляризацію  $P$  і напруженість електростатичного поля  $E$ .

**Розв'язання.** Як і в попередніх випадках, з'ясуємо питання на простому прикладі. Розглянемо діелектрик, що знаходиться в однорідному електростатичному полі. У випадках же неоднорідного поля, неоднорідного діелектрика і т. п. отримані результати будуть відноситися до кожної локальної області системи. Для простоти вважатимемо також, що діелектрик характеризується тільки подовжньою діелектричною проникністю  $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon$  (так би мовити, діелектрик типу гасу). Відповідь для  $\delta W$  можна було б написати і відразу, посилаючись на відповідний розділ курсу макроскопічної електродинаміки, проте для з'ясування фізичного сенсу зазначених в умові різних можливостей для вибору величини  $a$  доцільно провести вивід виразів для  $\delta W$  із самого початку і повністю. Як джерело однорідного електростатичного поля використовуємо (як ми побачимо трохи пізніше, чисто символічно) плоский конденсатор, підключений до джерела ЕРС (рис. 3), заповнений діелектриком з проникністю  $\varepsilon$ . Площа пластин  $S$ , відстань між ними  $a$ , обсяг діелектрика  $V = Sa$ . Робота зовнішнього джерела по перенесенню заряду з однієї пластини на іншу дорівнює

$$\delta W_{\text{зовн}} = \varphi dq.$$

Врахуємо, що різниця потенціалів  $\varphi = Ea$ , де  $E$  – напруженість електростатичного поля всередині конденсатора; запишемо  $d\sigma = Sda$ , де поверхнева щільність зарядів  $\sigma$  в плоскому конденсаторі пов'язана з електростатичною індукцією  $D$  співвідношенням  $\sigma = 4\pi D$  (ми використовуємо й надалі будемо користуватися гауссовою системою одиниць). Тоді з виразу для  $\delta W_{\text{зовн}}$  зникнуть всі атрибути «зовнішнього оформлення» діелектрика: пластини, джерело ЕРС і т. д., і ми отримаємо

$$\delta W_{\text{зовн}} = EaS d\sigma = VEd \left( \frac{D}{4\pi} \right),$$

звідки повна робота одиниці об'єму системи, заповненої діелектриком, буде дорівнювати

$$\frac{1}{V} \delta W_D = \delta w_D = -Ed \left( \frac{D}{4\pi} \right).$$

Якщо скористатися відомим співвідношенням  $D = E + 4\pi P$ , де  $P$  – поляризація (дипольний момент одиниці об'єму) діелектрика, то з цього виразу можна виділити роботу, що виконується за рахунок зміни електростатичної енергії одиниці об'єму фізичного вакууму:

$$\delta w_D = -d \left( \frac{E^2}{8\pi} \right) - EdP.$$

Тому робота одиниці об'єму діелектрика, що виконується за рахунок зміни його поляризації, буде дорівнювати

$$\frac{1}{V} \delta W_D = \delta w_D = -EdP.$$

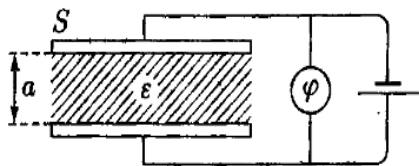


Рис. 3

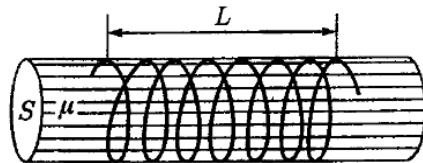


Рис. 4

Розглянемо тепер середню потенційну енергію  $U$  діелектрика в зовнішньому електростатичному полі  $E$ . Покладемо для простоти, що система складається з  $N$  електричних диполів  $\vec{p}_i$ , позначимо середні величини рисою зверху, врахуємо, що в ізотропному діелектрику  $\vec{E} \parallel \vec{P}$ , величина  $P$  є середній дипольний момент 1 см<sup>3</sup> діелектрика. Тоді

$$\frac{1}{V} U = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N (-\vec{p}_i \cdot \vec{E}) = -\frac{1}{V} \vec{E} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i = -EP.$$

Тепер ми можемо записати повну роботу одиниці об'єму діелектрика ще в одному вигляді:

$$\delta w_D = -d \left( \frac{E^2}{8\pi} \right) + d(-EP) + PdE$$

і запропонувати ще один вираз для роботи діелектрика:

$$\frac{1}{V} \delta W_E = \delta w_E = PdE$$

– робота діелектрика за рахунок зміни його поляризації плюс за рахунок зміни його потенційної енергії в зовнішньому полі. Таким чином, при розгляді термодинаміки діелектриків можливі три варіанти вибору незалежної змінної  $a$ :  $D/4\pi$ ,  $P$  і  $E$ . Виразів для  $\delta W_a$  теж три, але вони різні за фізичним змістом. При вирішенні будь-якого питання термодинаміки діелектриків конкретний вибір варіанта  $a$  здійснюється з міркувань доцільності.

**Задача 2.8** Отримати вираз для роботи одиниці об'єму ізотропного магнетика, вважаючи зовнішнім параметром індукцію  $B$ , намагніченість  $M$  або напруженість магнітного поля  $H$ .

**Розв'язання.** Завдання багато в чому аналогічне попередньому. Як джерело однорідного поля тепер необхідно використовувати вже не конденсатор, а ділянку прямого соленоїда. Нехай він має довжину  $L$ , перетин  $S$ , має  $N$  витків (без опору), через які йде струм  $I$  (рис. 4). Врахуємо, що потік індукції через ці витки дорівнює  $\Phi = NSB$ , ЕРС індукції  $\varepsilon = d\Phi/dt$ , заряд що протік за час  $dt$ , дорівнює  $dq = Idt$ , напруженість магнітного поля всередині соленоїда  $H = 4\pi(N/L)I$ . Тоді роботу зовнішнього джерела струму з переміщення заряду

$dq$  проти ЕРС  $\varepsilon$  можна записати у вигляді виразу, що не містить ні джерела струму, ні дроту і т. п. :

$$\delta W_{\text{зовн}} = \varepsilon dq = NS \frac{dB}{dt} I dt = NS dB \frac{H}{4\pi} \frac{L}{N} = V H d\left(\frac{B}{4\pi}\right),$$

звідки випливає, що повна робота одиниці об'єму системи з магнетиком дорівнює

$$\frac{1}{V} \delta W_B = \delta w_B = -H d\left(\frac{B}{4\pi}\right).$$

Повторюючи міркування завдання 8, отримаємо для роботи одиниці об'єму магнетика, що виконується за рахунок зміни його намагніченості, вираз

$$\frac{1}{V} \delta W_M = \delta w_M = -H dM,$$

а для роботи, що виконується 1 см<sup>3</sup> магнетика за рахунок зміни його намагніченості плюс за рахунок зміни його потенційної енергії в зовнішньому полі  $H$ , формулу

$$\frac{1}{V} \delta W_H = \delta w_H = M dH.$$

Фізичний сенс варіантів внутрішньої енергії магнетика  $U_B$ , і  $U_H$  аналогічний відповідним величинам, розглянутим в попередній задачі для діелектрика.

Зробимо одне загальне зауваження щодо систем, розглянутих у цій та попередній завданнях. Для діелектриків (не сегнетоелектриків) і магнетиків вище точки Кюрі (не феромагнетиків) величини векторів індукції  $D$  або  $B$  і електричного або магнітного моментів  $P$  або  $M$  представляються однозначними функціями стану, що обертаються в нуль при виключенні поля  $E$  і поля  $H$ . У рівнянні стану  $A = A(T, a)$  у зв'язку з цим уявляється природним обмеження лише лінійним наближенням за величиною поля  $a$ :  $A(T, a) = \alpha(T)a$  (це обмеження використовується у всій лінійній електродинаміці, в якій матеріальні рівняння мають вигляд  $P = \alpha E$ ,  $M = \chi H$  і т. д.). Тому для конкретизації таких систем досить задавати, наприклад, у випадку магнетиків лише сприйнятливості  $\chi$  як функцію температури (магнітна проникність  $\mu = 1 + 4\pi\chi$ ). У такій постановці в нашому наступному

викладі розглядається цілий ряд завдань з термодинаміки діелектриків і магнетиків.

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 2.9** Написати формулу для роботи  $\delta W$  просторово неоднорідного газу при його квазістатичному розширенні і розрахувати роботу  $\Delta W$  ідеального газу, що знаходиться у вертикальній циліндричній посудині в полі  $U = mgz$ , з підняття поршня з висоти  $h_1$  до  $h_2$  у випадку, якщо цей процес є ізотермічним.

**Задача 2.10** Обчисліть роботу, що виконується одиницею об'єму феромагнітного сердечника довгого соленоїда при його подвійному перемагнічуванні, якщо відомо, що площа петлі кривої гістерезису для сердечника на діаграмі  $H, M$  дорівнює  $S$ .

**Задача 2.11** Ідеальний газ ( $N$  частинок маси  $m$ ) знаходиться в горизонтальному циліндрі довжиною  $h$  з перетином  $S = 1 \text{ см}^2$ . Температура газу і навколишнього середовища  $T$ . Визначити роботу по підніманню цього циліндра (вагу стінок не враховувати) до вертикального положення, а також зміни ентропії і внутрішньої енергії, що при цьому відбуваються.

### 3. Основні термодинамічні процеси. Теплоємність

При зміні зовнішніх умов стан системи буде змінюватися. Якщо змінювати зовнішні умови повільно, то в межі при дуже повільній зміні зовнішніх параметрів і температури навколишніх тіл в системі в кожен момент в такому процесі буде встигати встановлюватися термодинамічна рівновага; система, міняючи стан, буде послідовно переходити з одного рівноважного в інший рівноважний стан. Таким чином, ми можемо розглядати такий процес, як ланцюг послідовних рівноважних станів.

Нескінченно повільні процеси, що складаються з послідовності рівноважних станів (точніше, станів, нескінченно близьких до рівноважних), називаються квазістатичними процесами.

Квазістатичні процеси мають властивість оборотності. Оборотним процесом називають такий, який може здійснитися у зворотному

напрямку так, що система пройде всі ті стани, що й при прямому процесі, але в зворотному порядку. Оскільки в кожній стадії квазістатичного процесу стан системи рівноважний, то стан повністю визначається зовнішніми параметрами і температурою. Тому при квазістатичних змінах зовнішніх параметрів і температури в зворотному порядку система в зворотному порядку пройде всі ті стани, що й при прямому процесі. Навпаки, оборотні процеси є в той же час і квазістатичними.

Ми будемо користуватися термінами «квазістатичний» і «оборотний» як синонімами.

Однією з важливих величин, пов'язаних з енергією системи, є теплоємність. Теплоємністю системи називається відношення кількості тепла, отриманого тілом, до отриманого при цьому підвищення температури системи. Якщо ще задати умови, при яких відбувається процес нагрівання (наприклад, сталість об'єму або тиску), то, як випливає з першого початку, теплоємність буде повністю визначена як функція стану тіла

$$C = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{умова}}.$$

З визначенням теплоємності тісно пов'язане поняття про термостат, яке широко використовується в термодинаміці. Термостат – тіло з настільки великою теплоємністю ( $C \rightarrow \infty$ ), що його температура при теплообміні з якою-небудь системою не змінюється.

**Задача 3.1** Знайти різницю  $C_A - C_a$  теплоємностей при постійному значенні зовнішнього параметра  $a$  і спряженої йому сили  $A$  для системи з незмінним числом частинок.

**Розв'язання.** Перший початок термодинаміки дозволяє знайти значення різних теплоємностей і встановити зв'язок між ними, якщо відомі термічне і калоричне рівняння стану системи. Дійсно, нехай для простої системи, стан якої визначається зовнішнім параметром  $a$  і температурою  $T$  дані рівняння стану  $A = A(a, T)$ ,  $U = U(a, T)$ . Тоді з рівняння першого початку термодинаміки

$$\delta Q = dU + A da$$

отримаємо

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da.$$

Звідки для теплоємності маємо

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \frac{da}{dT}.$$

Тоді

$$C_a = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a,$$

$$C_A = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A,$$

$$C_A - C_a = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_A.$$

Якщо система знаходиться під дією сили всебічного тиску ( $A = p$  і  $a = V$ ), то співвідношення набуває вигляду

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

З отриманих виразів для теплоємностей і їх різниці видно, що для визначення  $C_v$  треба знати лише одне калоричне рівняння, а для визначення  $C_p$  і  $C_p - C_v$  треба знати як термічні, так і калоричне рівняння стану речовини.

Для ідеального газу термічним рівнянням стану є рівняння Менделєєва-Клапейрона. Калоричним рівнянням стану ідеального газу можна встановити виходячи з дослідів Гей-Люссака і Джоуля-Томсона. Згідно з цими дослідями, при розширенні розрідженого газу в порожнечу без припливу теплоти ( $\delta Q = 0$ ) його температура не змінюється. Звідси випливає закон Джоуля: енергія ідеального газу, що знаходиться при постійній температурі, не залежить від займаного ним об'єму, т.ч.  $U = C_v T + U_0$ .

На підставі рівняння Менделєєва-Клапейрона і закону Джоуля для ідеального газу знаходимо співвідношення

$$C_p - C_v = R,$$

що називається формулою Майєра.

**Задача 3.2** Знайти різницю  $C_p - C_v$  теплоємностей при постійному тиску і при постійному об'ємі для системи з незмінним числом частинок.

**Розв'язання.** Використовуючи фундаментальну рівність Гіббса:

$$\delta Q = T dS = dU + p dV, \quad (1)$$

маємо безпосередньо

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Вважаючи в (1) внутрішню енергію  $U$  функцією температури та об'єму, можемо записати:

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

Для виразу у квадратних дужках за допомогою (1) маємо

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Зі співвідношення  $dF = -S dT - p dV$  випливає

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Тому

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Тепер за допомогою співвідношення (2) отримуємо

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Використовуючи співвідношення, отримане в задачі 1.1

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1,$$

можна представити різницю  $C_p - C_v$  у вигляді

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T^{-1}$$

або

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1}.$$

**Задача 3.3** З'ясувати, у яких систем теплоємність при постійному об'ємі  $C_v$  не залежить від об'єму системи.

**Розв'язання.** Нас цікавить випадок, коли обертається в нуль похідна  $\frac{\partial C_v}{\partial V}$ . Оскільки

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

то необхідно досліджувати величину

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial V}. \quad (1)$$

Оскільки  $dU = T dS - p dV$ , то  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$ . Але з

$dF = -S dT - p dV$  виходить  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_V$ , тому

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Диференціюючи цю рівність по температурі, з урахуванням (1), знаходимо

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V.$$

Отже, теплоємність  $C_v$  не залежить від об'єму, якщо тиск є лінійною функцією температури. В цьому випадку

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} \sim \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0.$$

**Задача 3.4** З'ясувати, у яких систем теплоємність при постійному тиску  $C_p$  не залежить від тиску.

**Розв'язання.** Задача аналогічна попередній. Враховуючи, що

$$dH = T dS + V dp, \quad (1)$$

маємо

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

Диференціюючи теплоємність по тиску, отримуємо

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial H}{\partial p}.$$

Оскільки з (1) випливає

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T,$$

зі співвідношення  $d\Phi = -S dt + V dp$  маємо

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Тоді

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Тепер для  $\partial C_p / \partial p$  отримуємо

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p.$$

З отриманого співвідношення видно, що  $C_p$  не залежить від  $p$ , якщо об'єм системи  $V$  є лінійною функцією температури.

**Задача 3.5** Отримати рівняння адіабати для ідеального газу.

**Розв'язання.** Адіабатичним називається процес, що відбувається без підведення і відведення тепла. Розглянемо, як пов'язані між собою параметри, що визначають стан ідеального газу, коли газ здійснює квазістатичний адіабатичний процес.

Вважаючи в I початку термодинаміки  $\delta Q = 0$  і  $dU = C_V dT$ , отримаємо

$$C_V dT + p dV = 0.$$

Виразимо  $dT$  з рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$dT = \frac{d(pV)}{R} = \frac{p dV + V dp}{R} = \frac{p dV + V dp}{C_p - C_V}.$$

Виключаючи  $dT$ , отримаємо

$$C_p p dV + C_V V dp = 0.$$

Введемо позначення  $\gamma = C_p / C_V$ . Величина  $\gamma$  називається адіабатичною постійною. Тоді рівняння прийме вигляд

$$\gamma p dV + V dp = 0.$$

Це диференційне рівняння квазістатичного адіабатичного процесу для ідеального газу. Теплоємності  $C_p$  і  $C_V$  для ідеальних газів можуть залежати від температури. Але в багатьох випадках вони залишаються практично постійними в широких інтервалах температур. Якщо це так, то постійне також і їхнє відношення  $\gamma$ . Тоді отримане рівняння легко інтегрується і дає

$$pV^\gamma = \text{const}.$$

Це рівняння називається рівнянням Пуассона (1781–1840).

Використовуючи співвідношення  $pV = RT$ , рівняння адіабати можна записати ще у двох виглядах:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const},$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const}.$$

Оскільки  $\gamma > 1$ , то з першого співвідношення випливає, що при адіабатичному стисненні газ нагрівається, а при адіабатичному розширенні – охолоджується. На цьому засновано явище пневматичного кресала.

**Задача 3.6** Знайти рівняння політропи для ідеального газу, якщо його молярна теплоємність в політропічному процесі дорівнює  $C$ .

**Розв'язання.** Політропічним називається процес, що відбувається при постійній теплоємності  $C$ :

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \text{const}.$$

Розглянемо просту систему, яка описується зовнішнім параметром  $a$  і сполученою до нього силою  $A$ . Вважаючи в I початку термодинаміки  $\delta Q = C dT$  отримаємо

$$C dT = C_a dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] da.$$

Використовуючи виведені в задачі 3.1 співвідношення, одержимо рівняння

$$dT + \frac{C_A - C_a}{C_a - C} \left( \frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da = 0.$$

Це диференціальне рівняння політропи в змінних  $T$  і  $a$ . У змінних  $A$  і  $a$  диференціальне рівняння політропи можна отримати, якщо з рівняння стану  $T = T(A, a)$  знайти

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial A} \right)_a dA + \left( \frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da$$

і підставити у формулу. Тоді

$$\left( \frac{\partial T}{\partial A} \right)_a dA + \frac{C_A - C}{C_a - C} \left( \frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da = 0.$$

Для інтегрування рівняння політропи необхідно знати як термічне рівняння стану [при визначенні  $(\partial T / \partial A)_a$  та  $(\partial T / \partial a)_A$ ], так і калоричне рівняння стану (при визначенні  $C_A$  та  $C_a$ ).

Якщо система знаходиться під дією сили всебічного тиску ( $A = p$  і  $a = V$ ), то рівняння політропи прийме вигляд

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p - C}{C_v - C} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

Для одноатомного ідеального газу, підставляючи в диференціальне рівняння політропи похідні  $(\partial T / \partial p)_V$  і  $(\partial T / \partial V)_p$ , що визначаються з

рівняння Менделєєва-Клапейрона, після інтегрування отримуємо рівняння політропи

$$pV^n = \text{const},$$

де  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$  – показник політропи.

Розглянемо низку окремих випадків.

- 1) Ізобаричний процес. Маємо  $C = C_p$ ,  $n = 0$  і отримуємо природний результат  $p = \text{const}$ ,  $V/T = \text{const}$  – закон Гей-Люссака.
- 2) Ізотермічний процес. У цьому випадку  $C = \pm\infty$ ,  $n = 1$  і отримуємо тривіальний результат  $T = \text{const}$ ,  $pV = \text{const}$  – закон Бойля-Маріотта.
- 3) Адіабатичний процес. У цьому випадку  $C = 0$ ,  $n = \gamma = C_p / C_v$  і маємо  $pV^\gamma = \text{const}$  – закон Пуассона.
- 4) Ізохоричний процес. У цьому випадку  $C = C_v$ ,  $n \rightarrow \pm\infty$  і після зведення рівнянь політропи в ступінь  $n^{-1}$  і переходу до межі отримуємо рівності  $V = \text{const}$ ,  $p/T = \text{const}$  – закон Шарля.

Зауважимо, що з визначення показника політропи слід

$$C = \frac{C_p - n C_v}{1 - n}.$$

**Задача 3.7** Визначити теплоємність ідеального газу в таких процесах: а)  $pV^2 = \text{const}$ ; б)  $p^2V = \text{const}$ ; в)  $p/V = \text{const}$ .

**Розв'язання.** З рівняння першого початку термодинаміки

$$\delta Q = dU + p dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Звідки для теплоємності маємо

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = C_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}.$$

Для ідеального газу  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ , тому

$$C_x = C_v + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x.$$

Теплоємність моля ідеального газу в процесах при різних  $x = \text{const}$  дорівнює:

а) при  $x = pV^2 = \text{const}$

$$pV = RT, \quad pV^2 = RTV, \quad V = \frac{x}{RT}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = -\frac{x}{RT^2} = -\frac{V}{T},$$

$$C_{pV^2} = C_V - \frac{pV}{T} = C_V - R;$$

б) при  $x = p^2V = \text{const}$

$$pV = RT, \quad p^2V \cdot V = (RT)^2, \quad V = \frac{(RT)^2}{x}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = \frac{2R^2T}{x} = \frac{2V}{T},$$

$$C_{p^2V} = C_V + \frac{2pV}{T} = C_V + 2R;$$

в) при  $x = p/V = \text{const}$

$$pV = RT, \quad xV^2 = RT, \quad V = \sqrt{\frac{RT}{x}}, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R}{Tx}} = \frac{V}{2T},$$

$$C_{p/V} = C_V + \frac{pV}{2T} = C_V + \frac{1}{2}R.$$

Задачу можна розв'язати й іншим способом. Всі розглянуті процеси являють собою політропні процеси ( $pV^n = \text{const}$ ) з різними показниками політропи  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$  та відповідними

теплоємностями  $C = C_V - \frac{R}{n-1}$ .

У випадку а)  $pV^2 = \text{const}$ ,  $n=2$ , тому  $C_{pV^2} = C_V - R$ .

У випадку б)  $p^2V = \text{const}$  або  $pV^{1/2} = \text{const}$ ,  $n=1/2$  і  $C_{p^2V} = C_V + 2R$ .

У випадку в)  $p/V = pV^{-1} = \text{const}$ ,  $n=-1$ ,  $C_{p/V} = C_V + \frac{1}{2}R$ .

**Задача 3.8** Дві однакові металевих кулі, що мають однакову температуру, розташовані, як показано на рис. 5: один підвішений на нерозтяжній нитці, інший лежить на нестисливій основі. Кулі адіабатно ізолювані у відповідних точках дотику з ниткою і горизонтальною

основною. Чи однакові теплоємності кулі і якщо ні, то яка з них більше і чому?

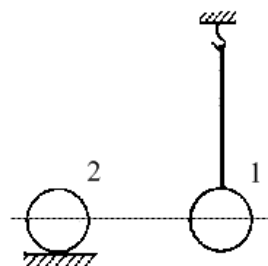


Рис. 5

**Розв'язання.** При наданні кожній кулі якоїсь кількості теплоти  $\delta Q$  центр ваги лівої кулі підніметься, а правої – опуститься. Частина кількості теплоти, наданої лівій кулі, піде на роботу з підняття кулі і тому вона менше нагріється, ніж ліва. Отже,  $C_1 < C_2$ .

**Задача 3.9** Моль ідеального газу знаходиться в необмеженому вертикальному циліндрі, розміщеному в однорідному полі сили тяжіння. Обчислити теплоємність газу.

**Розв'язання.** При тепловій рівновазі температура газу в циліндрі усюди одна і та ж, а тиск  $p$  падає з висотою  $h$ . При цьому

$$dp = -\rho g dh,$$

де  $\rho$  – густина газу;  $g$  – прискорення вільного падіння.

З рівняння стану ідеального газу знаходимо  $pV = mRT/M$  здобуваємо

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = \rho \frac{RT}{M}, \quad dp = \frac{RT}{M} d\rho.$$

Підставляючи вираз для  $dp$  в рівняння стану, отримуємо диференціальне рівняння щодо  $\rho$ . Інтегрування дає

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-\frac{Mgh}{RT}\right], \quad p = p_0 \exp\left[-\frac{Mgh}{RT}\right].$$

Якщо  $S$  – перетин циліндра, то потенційна енергія моля газу в циліндрі, розміщеному в однорідному полі сили тяжіння, дорівнює

$$U_{\text{ном}} = \int_0^\infty \rho g S h dh = \rho_0 S g \int_0^\infty h dh \exp\left[-\frac{Mgh}{RT}\right] = RT,$$

оскільки  $M = \int_0^\infty \rho S h dh = \rho_0 S \int_0^\infty h dh \exp\left[-\frac{Mgh}{RT}\right]$ .



При нагріванні газу необхідно надавати теплоту не тільки на збільшення внутрішньої енергії (температури) ідеального газу, а й на збільшення його потенційної енергії (центр ваги газу в циліндрі піднімається). Повна енергія стовпа газу дорівнює сумі внутрішньої і потенційної енергій

$$E = U(T) + U_{\text{ном}} = U(T) + RT,$$

звідки

$$C = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + R = C_V + R = C_P.$$

Таким чином, теплоємність необмеженого зверху стовпа ідеального газу, що знаходиться в однорідному полі сили тяжіння, дорівнює теплоємності газу при постійному тиску.

**Задача 3.10** Повітря в об'ємі  $5 \text{ м}^3$  при тиску  $p_1 = 4,052 \cdot 10^5 \text{ Па}$  і  $t_1 = 60^\circ \text{C}$  політропно розширюється до триразового об'єму і тиску  $p_2 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Обчислити показник політропи, роботу розширення, кількість теплоти та зміну внутрішньої енергії при цьому процесі.

**Розв'язання.** Газ розширюється політропно, тому  $P_1 V_1^n = P_2 V_2^n$  або  $4V^n = (3V)^n$ , звідки показник політропи  $n = \ln 4 / \ln 3 = 1,26$ .

Робота при політропному процесі

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^n} dV = \frac{\text{const}}{1-n} V^{1-n} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} = 1884,54 \text{ кДж}.$$

Теплота при політропному процесі

$$Q = mc(T_2 - T_1),$$

де  $m$  – маса газу;  $c$  – політропна питома теплоємність, яку можна виразити через показник політропи. Як було отримано в задачі 3.3,

$$n = \frac{c_P - c}{c_V - c} \text{ звідки } c = c_V \frac{n - \gamma}{n - 1}.$$

Таким чином,

$$Q = mc_V \frac{n - \gamma}{n - 1} (T_2 - T_1).$$

Проте  $mc_V(T_2 - T_1) = \Delta U$  – зміна внутрішньої енергії газу, яка по першому початку термодинаміки дорівнює  $\Delta U = Q - W$ , тому

$$Q = (Q - W) \frac{n - \gamma}{n - 1},$$

звідки  $\gamma = 1,4$ ;  $Q = W \frac{\gamma - n}{\gamma - 1} = 659,59 \text{ кДж}$ ,  $\Delta U = Q - W = 1225 \text{ кДж}$ .

Робота розширення виконується газом за рахунок надання йому теплоти та зменшення його внутрішньої енергії.

**Задача 3.11** Пояснити причину зниження температури тропосфери з висотою і, вважаючи повітря ідеальним газом, обчислити висотний градієнт температури в атмосфері.

**Розв'язання.** Коли повітря піднімається вгору (холодними масами що опускаються або при вітрі на гірських масивах), воно, потрапляючи в області менших тисків, розширюється. Це розширення можна вважати адіабатним, оскільки повітря поганий провідник теплоти. При адіабатному процесі

$$T p^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const},$$

звідки після логарифмування і диференціювання знаходимо

$$\frac{dT}{T} + \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{dp}{p} = 0.$$

З іншого боку, зміна тиску з висотою дорівнює  $dp = -\rho g dh$ , де  $\rho$  – густина повітря.

З рівняння стану ідеального газу  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{M p}{RT}$ , тому

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M g}{RT} dh, \quad \frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{M g}{R}.$$

Для повітря маємо  $\gamma = 1,4$ ;  $M = 0,029 \text{ кг/моль}$  і висотний градієнт температури в атмосфері

$$\frac{dT}{dh} = -9,8 \cdot 10^5 \text{ К/см} \approx -0,01 \text{ К/м}.$$

Отримане значення більше за спостережувану середню зміну температури повітря з висотою (1 К на кожні 200 м). Різниця

визначається, головним чином, з урахуванням вологості повітря (ми вважали його абсолютно сухим). Коли при деякій температурі повітря виявиться насиченим вологою, з подальшим зниженням температури почнеться конденсація водяної пари і виділення теплоти конденсації. З цієї причини зниження температури буде відбуватися повільніше, ніж випливає з отриманої оцінки.

Адіабатне охолодження висхідних потоків повітря, викликаючи зниження температури з висотою, призводить до того, що в місцевостях, де масиви гір змушують повітряні течії спрямовуватися догори, випадає велика кількість атмосферних опадів внаслідок конденсації пари, що при цьому відбувається. Це спостерігається на всіх гірських хребтах, що стоять на шляху вологих морських вітрів (Альпи, Гімалаї та ін.). Оскільки ці вітри, переваливши через гребені гір, опускаються вниз і при цьому внаслідок адіабатного стиснення повітря нагрівається, то тут воно завжди має малу відносну вологість.

Зауважимо на закінчення, що широко поширені три помилкових пояснення зниження температури атмосфери із збільшенням висоти.

1. Атмосфера дуже слабо нагрівається променями Сонця, а отримує теплоту від нагрітої Землі шляхом теплопровідності, тому верхні шари повітря холодніші, ніж нижні.

Це пояснення невірне тому, що в газі і рідині теплопровідність невелика і нею можна знехтувати в порівнянні з конвекцією, при конвекції ж температура в різних місцях вирівнюється. Тому якби атмосфера була рідкою, то при нагріванні знизу вона мала б усюди одну і ту ж температуру. Хоча в атмосфері теж відбувається перемішування повітряних мас при нагріванні її від Землі, однак це не призводить до вирівнювання температури, оскільки повітря, що піднімається вгору, адіабатно розширюється і охолоджується, а повітря, що опускається вниз, адіабатно стискається і нагрівається. У результаті верхні шари повітря мають більш низьку температуру, ніж нижні.

2. Повітря, піднімаючись вгору проти сили тяжіння, витрачає в адіабатних умовах на виконання при цьому роботи свою внутрішню енергію, внаслідок чого його температура падає. Так, кожен кілограм повітря, піднімаючись у висхідному потоці на 427 м, повинен втрачати енергію 4184 Дж, тому його температура буде знижуватися на  $\Delta T = 4184 \text{ Дж} / C_p \sim 4^\circ \text{C}$ , оскільки питома теплоємність повітря  $C_p = 1046 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{K})$ . Таким чином, підняття повітря на 100 м має

супроводжуватися пониженням його температури на 1 К, що близько до спостережуваного в дійсності.

Отримана задовільна кількісна згода з експериментом є випадковою, оскільки наведене пояснення засноване на непорозумінні і тому повністю помилкове. Справді, відповідно до викладеного вище, при підйомі в полі тяжіння деякої маси повітря його зовнішній параметр (об'єм) не змінюється. Тому чинена в адіабатних умовах робота підняття повітря (а не робота повітря!), як цілого, виконується не за рахунок внутрішньої енергії, а внаслідок зменшення зовнішньої енергії – падіння іншої (холодної) маси повітря. Такий рух повітря, як цілого, без зміни його зовнішніх параметрів та обміну теплотою не може викликати зміну його температури, подібно до того, як це не має місця у випадку кинутого вгору каменя, оскільки робота підняття каменя відбувається за рахунок його кінетичної енергії руху, як цілого, а не за рахунок його внутрішньої енергії.

Якщо ж врахувати збільшення об'єму повітря при його піднятті в область з меншим тиском, отже, виконану ним при цьому адіабатну роботу, то ми прийдемо до спостережуваного охолодження повітря з висотою.

3. З підйомом кожної молекули повітря на висоту  $h$  її кінетична енергія зменшується за законом

$$\frac{mv_0^2}{2} - \frac{mv^2}{2} = mgh,$$

тому й середня кінетична енергія частинок, а отже, і температура нагорі менше, ніж внизу. Таке зменшення температури повітря з висотою не пов'язане з висхідними потоками атмосфери і має відбуватися при термодинамічно рівноважному стані тазу, наприклад в кімнаті.

Однак цей висновок є помилковим. Справа в тому, що для певної групи молекул їх загальна кінетична енергія при підйомі вгору убуває, але в тій же пропорції убуває і загальне число молекул за рахунок випадання повільних молекул. На висоту  $h$  будуть проникати тільки ті молекули, для яких  $mv_0^2/2 \geq mgh$ . Тому середня енергія на одну молекулу, а отже, і температура атмосфери на будь-якій висоті зберігаються постійними.

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 3.12** Використовуючи факт існування рівняння стану,

визначте залежність теплоємності  $C_V$  від тиску і теплоємності від  $C_P$  об'єму системи.

**Задача 3.13** Використовуючи рівняння стану пружної пружини  $f = kl$ , де  $f$  – сила натягу, а  $l$  – подовження пружини від недеформованого рівноважного стану, а також вираз для диференціала вільної енергії  $dF = -SdT + fdl$ , знайдіть теплоємність  $C_l$  при постійному подовженні  $l$ , теплоємність  $C_f$  при постійному натягу пружини і внутрішню енергію системи.

**Задача 3.14** З'ясувати законність зробленого при вирішенні задачі 3.11 припущення про можливість використання умови механічної рівноваги при розгляді конвекції повітря в земній атмосфері в адіабатичних умовах.

**Задача 3.15.** Розрахувати питому теплоємність  $c_\alpha$  ідеального газу для процесу, який починається з точки  $(V, p)$  в напрямку кута  $\alpha$  до осі  $V$ , як функцію кута  $\alpha$ , і визначити область значень кутів  $\alpha$ , при яких теплоємність  $c_\alpha$  від'ємна.

#### 4. Циклічні процеси. ККД теплових машин

Круговим процесом (або циклом) називається процес, при якому система, проходячи через низку станів, повертається в первинний стан. На діаграмі цикл зображується замкнутою кривою. Для опису циклічних процесів зручно використовувати два типи діаграм:  $PV$ -діаграму, що називається робочою і  $TS$ -діаграму.

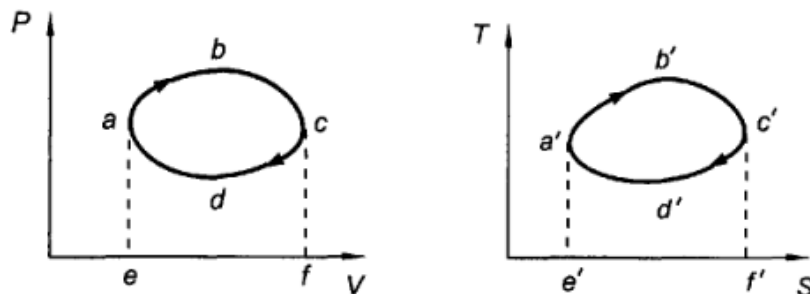


Рис. 5.1

Рис. 5.2

Розглянемо робочу діаграму (рис. 5.1). Цикл, який проходить ідеальний газ, можна розбити на процеси розширення ( $abc$ ) і стиснення ( $cda$ ) газу. Робота розширення (дорівнює площі фігури  $eabcf$ ) позитивна ( $dV > 0$ ), робота стиснення (дорівнює площі фігури  $cdaef$ ) від'ємна ( $dV < 0$ ). Отже, робота, яку здійснює газ за цикл, дорівнює площі, охоплюваній замкнутою кривою. Якщо цикл проходиться за годинниковою стрілкою, то за цикл відбувається позитивна робота і він називається прямим, якщо ж цикл проходиться проти годинникової стрілки, то чинена робота негативна і цикл називається зворотним.

Розглянемо той же круговий процес на  $TS$ -діаграмі (рис. 5.2). Очевидно, він зображується іншою замкнутою фігурою  $a'b'c'd'$ . Зображена точка пробігає цикл так само, як і на  $PV$ -діаграмі, в напрямку годинникової стрілки. Тоді на ділянці ( $a'b'c'$ ) ентропія зростає і на цій ділянці тепло підводиться до газу, причому кількість тепла, підведеного до газу, вимірюється площею фігури, що лежить під кривою ( $a'b'c'$ ). На ділянці ( $c'd'a'$ ) ентропія газу зменшується і тепло відводиться від газу. Ця кількість тепла за абсолютною величиною вимірюється площею фігури, що лежить під кривою ( $c'd'a'$ ). У результаті обходу повного циклу газ отримує надлишок тепла, вимірюваний площею фігури, обмеженою кривою ( $a'b'c'd'$ ).

Згідно з I початком термодинаміки маємо

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta W.$$

Оскільки внутрішня енергія є функція стану газу, то  $\oint dU = 0$ , отже,  $Q = W$ . Таким чином, площі циклів на  $PV$ - і  $TS$ -діаграмах повинні бути однакові (зауважимо, що тим самим доводиться, що напрямки обходу циклів на  $PV$ - і  $TS$ -діаграмах повинні бути однаковими, в іншому випадку ми отримали б фізично і математично безглузду рівність позитивної роботи і негативного тепла).

Прямий цикл застосовується в теплових двигунах – періодично діючих двигунах, які здійснюють роботу за рахунок отриманої ззовні теплоти. Зворотний цикл застосовується в холодильних машинах – періодично діючих установках, в яких за рахунок роботи зовнішніх сил теплота переходить до тіла з більш високою температурою.

Тепловим двигуном називається пристрій, здатний перетворювати отриману кількість теплоти в механічну роботу. Механічна робота в

теплових двигунах виконується в процесі розширення деякої речовини, що називається робочим тілом. Як робоче тіло зазвичай використовуються газоподібні речовини (пари бензину, повітря, водяна пара). Робоче тіло отримує (або віддає) теплову енергію в процесі теплообміну з тілами, що мають великий запас внутрішньої енергії. Ці тіла називаються тепловими резервуарами.

Ідеальною тепловою машиною називається машина, в якій виконана робота і різниця між кількістю підведеного і відведеного тепла рівні. Робота ідеальної теплової машини описується циклом Карно.

Коефіцієнтом корисної дії (ККД) теплової машини (циклу) називається відношення виконаної за цикл роботи до отриманого від нагрівача тепла

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

де  $Q_1$  – кількість теплоти, отримана від нагрівача, а  $Q_2$  – кількість теплоти, віддана холодильнику.

У реальних холодильних машинах використовуються різні циклічні процеси. Всі холодильні цикли на  $PV$ -діаграмі обходяться проти годинникової стрілки.

Пристрій, що працює по холодильному циклу, може мати двояке призначення. Якщо корисним ефектом є відбір деякої кількості тепла від охолоджуваних тіл (наприклад, від продуктів в камері холодильника), то такий пристрій є звичайним холодильником. Ефективність роботи холодильника можна охарактеризувати відношенням

$$\beta_x = \left| \frac{Q_2}{W} \right|,$$

тобто ефективність роботи холодильника – це кількість тепла, що відбирається від охолоджуваних тіл на 1 Дж витраченої роботи. При такому визначенні  $\beta_x$  може бути і більше, і менше одиниці.

Якщо корисним ефектом є передача деякої кількості тепла  $Q_1$  тілам, що нагріваються (наприклад, повітря в приміщенні), то такий пристрій називається тепловим насосом. Ефективність  $\beta_T$  теплового насоса може бути визначена як відношення

$$\beta_T = \left| \frac{Q_1}{W} \right|,$$

тобто кількістю теплоти, переданою більш теплим тілам на 1 Дж виконаної роботи. З і початку термодинаміки випливає  $|Q_1| > |W|$ , отже, коефіцієнт  $\beta_T$  завжди більше одиниці.

**Задача 4.1** Обчислити ККД повітряної машини, що працює по циклу Стерлінга та складається з двох ізотерм  $T = T_1$ ,  $T = T_2$  і двох ізохор  $V = V_1$ ,  $V = V_2$ . Порівняти його з ККД машини, що працює за циклом Карно з тими ж температурами  $T_1$  і  $T_2$ .

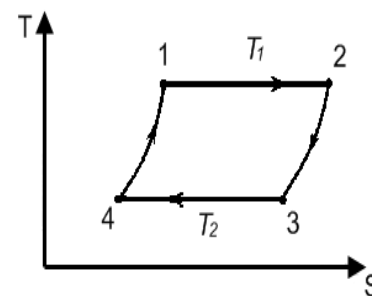


Рис. 6

#### Розв'язання.

На діаграмі  $(TS)$  цикл Стерлінга зображений на рис. 6.

За визначенням ККД теплової машини є відношення

$$\eta = W / Q_1,$$

де  $W$  – робота, виконана газом за цикл;  $Q_1$  – теплота, отримана газом за цикл.

Враховуючи те, що внутрішня енергія є функцією стану, роботу, що виконується газом за цикл, можемо обчислити за формулою

$$W = \oint T dS$$

$$W = \int_1^2 T dS + \int_2^3 T dS + \int_3^4 T dS + \int_4^1 T dS,$$

$$Q_1 = \int_4^1 T dS + \int_1^2 T dS.$$

Для ідеального газу маємо  $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV$ , тому

$$W = T_1 R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_2 - T_1) + T_2 R \ln \frac{V_1}{V_2} + C_V (T_1 - T_2) = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$Q_1 = C_V (T_1 - T_2) + T_1 R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Звідки для ККД отримуємо

$$\eta = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{C_V (T_1 - T_2) + T_1 R \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + C_V (T_1 - T_2) / R \ln \frac{V_2}{V_1}}.$$

З отриманого виразу видно, що

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}},$$

тобто ККД циклу Стірлінга менше ККД циклу Карно в тих же температурних межах. Крім того, на відміну від циклу Карно ККД циклу Стірлінга залежить від природи робочої речовини.

Двигун Стірлінга був запатентований шотландським священиком Робертом Стірлінгом в 1816 році. Однак перші елементарні «двигуни гарячого повітря» були відомі ще в кінці XVII століття, задовго до Стірлінга. Досягненням Стірлінга є додавання очисника, який у сучасній науковій літературі називається «рекуператором». Він збільшує продуктивність двигуна, утримуючи тепло в теплій частині двигуна, в той час як робоче тіло охолоджується. Двигун Стірлінга має багато переваг, і був широко поширений в епоху парових машин.

**Задача 4.2** Обчислити ККД циклу Ленуара, що складається з ізохоричного 1-2, адіабатичного 2-3 і ізобаричного 3-1 процесів (рис. 7). Параметром циклу є ступінь підвищення тиску  $\delta = p_2 / p_1$ .

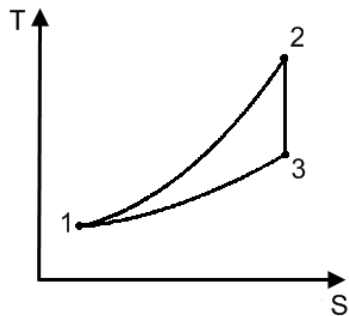


Рис. 7

#### Розв'язання.

За визначенням ККД теплової машини є відношення

$$\eta = W / Q_1.$$

Для циклу Ленуара маємо

$$W = \int_1^2 T dS + \int_3^1 T dS,$$

$$Q_1 = \int_1^2 T dS.$$

Вважаючи робоче тіло ідеальним газом, знаходимо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{p} dp.$$

Тоді для ККД отримаємо

$$\eta = 1 - \frac{\int_1^3 T dS}{\int_1^2 T dS} = 1 - \frac{C_P (T_3 - T_1)}{C_V (T_2 - T_1)} = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}.$$

Тепер виразимо ККД через параметр циклу  $\delta$ .

Процес 1-2 – ізохоричний, тому

$$\frac{T_1}{p_1} = \frac{T_2}{p_2}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} = \delta.$$

Процес 2-3 – адіабатичний, тому

$$T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma} = T_3 p_1^{(1-\gamma)/\gamma}, \quad \frac{T_3}{T_2} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = \delta^{(1-\gamma)/\gamma}, \quad \frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3 T_2}{T_2 T_1} = \delta^{1/\gamma}.$$

Таким чином  $\eta = 1 - \gamma \frac{\delta^{1/\gamma} - 1}{\delta - 1}$ .

Двигун Ленуара – історично перший працюючий двигун внутрішнього згоряння, запатентований в 1859 р. бельгійським винахідником Жаном Жозефом Етьєном Ленуаром. Газовий двигун був менш громіздким і важким в порівнянні з паровими, простіший в управлінні, при запуску не вимагав тривалої підготовки (розігріву котла), а в стаціонарному режимі працював повністю автоматично, тоді як для роботи парової машини турбувалася постійна участь кочегара. Цих двигунів було випущено понад 300 одиниць кількома французькими фірмами. Вони використовувалися як стаціонарні, суднові, як приводи локомотивів і дорожніх екіпажів. Але після появи у продажу чотиритактного двигуна внутрішнього згоряння конструкції Ніколауса Отто (принцип дії якого широко використовується і сьогодні), двигун Ленуара швидко втрачає свої позиції на ринку, і, врешті-решт, витісняється двигуном Отто.

**Задача 4.3** Знайти ККД двигуна внутрішнього згоряння, що працює по циклу Отто, в якому стиснення і розширення горючої суміші

виконуються адіабатично, а її горіння відбувається при постійному об'ємі (рис. 8). Параметром циклу є ступінь стиснення  $\varepsilon = V_1 / V_2$ .

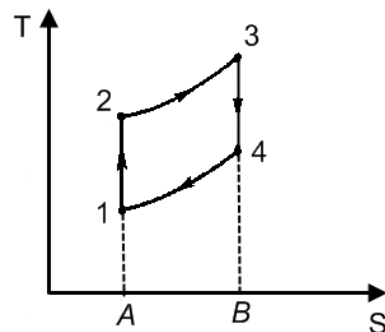


Рис. 8

### Розв'язання.

Робота в двигунах внутрішнього згоряння здійснюється не за рахунок теплоти ззовні, а за рахунок внутрішньої енергії робочої речовини (горючої суміші). У циклі Отто горюча суміш, яка увійшла в циліндр, адіабатно стискається (1–2); займаючись іскрою, ізохорно згорає (2–3); адіабатно розширюється (3–4) і викидається в атмосферу (4–1).

За визначенням ККД теплової машини є відношення

$$\eta = W / Q_1.$$

Для циклу Отто маємо

$$W = \int_2^3 T dS + \int_4^1 T dS,$$

$$Q_1 = \int_{A23B} T dS = \int_2^3 T dS.$$

Вважаючи суміш ідеальним газом, запишемо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

Тоді для ККД отримаємо

$$\eta = 1 - \frac{\int_2^3 T dS}{\int_2^3 T dS} = 1 - \frac{C_V (T_4 - T_1)}{C_V (T_3 - T_2)}.$$

Виразимо тепер ККД циклу через параметр циклу  $\varepsilon$ .

З рівняння адіабати  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$  процесу 3–4 знаходимо

$$T_3 = T_4 (V_4 / V_3)^{\gamma-1} = T_4 \varepsilon^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_2 = T_1 (V_1 / V_2)^{\gamma-1} = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}.$$

Таким чином  $\eta = 1 - \varepsilon^{1-\gamma}$ .

На практиці  $\varepsilon$  знаходиться в інтервалі від 3,5 до 7 і  $\eta \approx 25\%$ .

Чотиритактний двигун вперше був запатентований Алфоном де Роше в 1861 р. До цього близько 1854–1857 років два італійці (Євгеніо Барсанті і Феліче Матоцці) винайшли двигун, який, за наявною інформацією міг бути дуже схожий на чотиритактний двигун, однак той патент був загублений.

Першою людиною, яка реально вибудувала чотиритактний двигун, був німецький інженер Ніколаус Отто. Ось чому чотиритактний принцип сьогодні відомий, в основному, як цикл Отто, а чотиритактний двигун, що використовує свічки запалювання, часто називається двигуном Отто.

Сьогодні двигуни внутрішнього згоряння в легкових і вантажних автомобілях, мотоциклах, літаках і в багатьох інших машинах в більшості випадків використовують чотиритактний цикл.

**Задача 4.4** Знайти ККД двигуна внутрішнього згоряння, що працює по циклу Дизеля, діаграма якого зображена на рис. 9: 1–2 – адіабатичний стиск атмосферного повітря, 2–3 – ізобарне розширення (впорскування горючої суміші і її згоряння), 3–4 – адіабатичне розширення, 4–1 – ізохорне охолодження. Параметрами циклу є ступінь стиснення  $\varepsilon = V_1 / V_2$  і ступінь попереднього розширення  $\rho = V_3 / V_2$ .

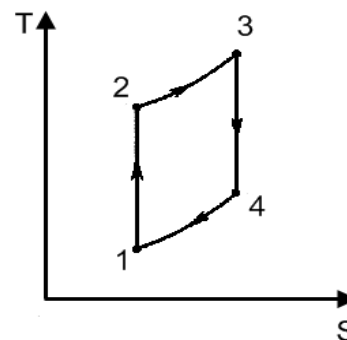


Рис. 9

### Розв'язання.

За визначенням ККД теплової машини є відношення

$$\eta = W / Q_1.$$

Для циклу Ленуара маємо

$$W = \int_2^3 T dS + \int_4^1 T dS,$$

$$Q_1 = \int_2^3 T dS.$$

Вважаючи суміш ідеальним газом, запишемо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = \frac{C_P}{T} dT - \frac{R}{p} dp.$$

Тоді для ККД отримаємо

$$\eta = 1 - \frac{\int_1^4 T dS}{\int_2^3 T dS} = 1 - \frac{C_V (T_4 - T_1)}{C_P (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Тепер виразимо ККД циклу через параметри циклу  $\varepsilon$  і  $\rho$ .

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{(T_4/T_1) - 1}{(T_3/T_2) - 1}.$$

Процес 1–2 – адіабатичний, тому

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}.$$

Процес 2–3 – ізобаричний, тому

$$\frac{T_2}{V_2} = \frac{T_3}{V_3}, \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho.$$

Процес 3–4 – адіабатичний, тому

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}, \quad T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \cdot \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \rho \cdot \rho^{\gamma-1} = \rho^\gamma.$$

Таким чином, для ККД отримаємо  $\eta = 1 - \frac{1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1}} \cdot \frac{\rho^\gamma - 1}{\rho - 1}$ .

Цикл Дизеля – термодинамічний цикл, що описує робочий процес чотиритактного двигуна внутрішнього згорання з запалюванням уприскуваного палива від розігрітого робочого тіла, а не від зовнішніх свічок запалювання.

У 1824 р. Сади Карно формулює ідею циклу Карно, стверджуючи, що в максимально економічній тепловій машині нагрівати робоче тіло до температури горіння палива необхідно «змінюю об'єму», тобто швидким стисненням. У 1890 р. Рудольф Дизель запропонував свій спосіб практичної реалізації цього принципу. Він отримав патент на свій двигун в 1892 р. У подальші роки відбувається зростання популярності дизельних двигунів для легкових і вантажних автомобілів

не тільки через економічності і довговічності дизеля, але також через меншу токсичність викидів в атмосферу. Всі провідні європейські виробники автомобілів в даний час мають моделі з дизельним двигуном.

**Задача 4.5** Обчислити ККД повітряної машини, що працює по циклу Брайтона та складається з двох адіабати 1–2, 3–4 і двох ізобар  $p = p_1$  (4–1),  $p = p_2$  (2–3) (див. рис. 10). Параметром циклу є ступінь підвищення тиску  $\delta = p_2 / p_1$ .

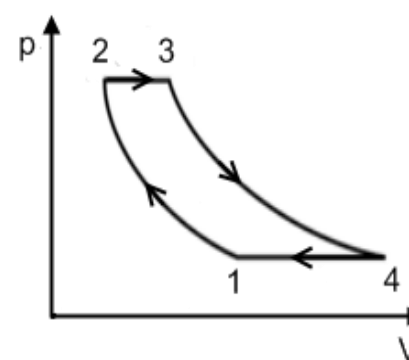


Рис. 10. Цикл Брайтона

Тоді для ККД отримаємо

$$\eta = 1 - \frac{\int_1^4 T dS}{\int_2^3 T dS} = 1 - \frac{C_P (T_4 - T_1)}{C_P (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Тепер виразимо ККД через параметр циклу  $\delta$ .

Процес 1–2 – адіабатичний, тому

$$T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Процес 3–4 також адіабатичний, тому

$$T_4 p_4^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3 p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad \frac{T_4}{T_3} = \left( \frac{p_3}{p_4} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Таким чином, для ККД отримаємо

**Розв'язання.**

За визначенням ККД теплової машини є відношення

$$\eta = W / Q_1.$$

Для циклу Брайтона маємо

$$W = \oint T dS = \int_2^3 T dS + \int_4^1 T dS, \quad Q_1 = \int_2^3 T dS.$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_3 \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_2 \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_3 - T_2} = 1 - \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Цикл Брайтона – термодинамічний цикл, що описує робочі процеси газотурбінного, турбореактивного, прямоточного повітряно-реактивного двигунів внутрішнього згоряння, а також газотурбінних двигунів зовнішнього згоряння із замкнутим контуром газоподібного (однофазного) робочого тіла.

Цикл названий на честь американського інженера Джорджа Брайтона, який винайшов поршневий двигун внутрішнього згоряння, що працював з цього циклу. Іноді цей цикл називають також циклом Джоуля.

ККД циклу Брайтона можна переписати інакше. Величину застосовуваних у циклі відносин тисків і показник адиабати можна виразити з рівняння Пуассона через відношення температур  $\delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{T_1}{T_2}$ .

Тоді,  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$  таким чином, ККД циклу Брайтона залежить від

початкової  $T_1$  і кінцевої температур  $T_2$  процесу стиснення рівно так само, як і ККД циклу Карно. При нескінченно малій величині нагріву робочого тіла по лінії (2–3) процес можна вважати ізотермічним і повністю еквівалентним циклом Карно. Величина нагріву робочого тіла при ізобаричному процесі визначає величину роботи, віднесену до кількості використаного в циклі робочого тіла, і не впливає на розрахований за вищевказаною формулою термічний ККД циклу.

Однак при реалізації циклу нагрів намагаються робити до можливо великих величин, обмежених жаростійкістю застосовуваних матеріалів, з метою мінімізувати розміри механізмів, що здійснюють стиснення і розширення робочого тіла. Тому верхньою температурою циклу практично є температура  $T_3$ . Відповідно, ККД циклу Брайтона менше ККД циклу Карно, реалізованого в діапазоні температур  $T_1 - T_3$ .

**Задача 4.6** Обчислити ККД повітряної машини, що працює по циклу Хамфрі – термодинамічному циклу, що описує робочий процес клапанного пульсуючого повітряно-реактивного двигуна. Ідеальний цикл Хамфрі зображений на рис. 11. Параметрами циклу є: ступінь

підвищення тиску в адіабатичному процесі  $\delta = p_2 / p_1$  і ступінь підвищення тиску в ізохоричному процесі  $\lambda = p_3 / p_2$ .

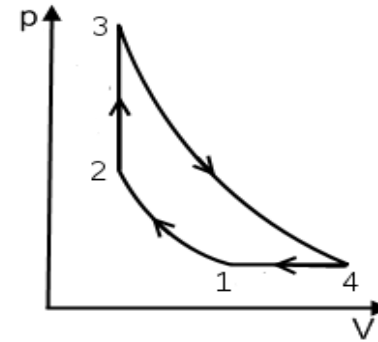


Рис. 11. Ідеальний цикл Хамфрі:

- 1–2 – адіабатичний стиск робочого тіла за рахунок напору зустрічного потоку повітря (при відкритому клапані);
- 2–3 – ізохоричний нагрів при згорянні палива в замкнутому об'ємі (при закритому клапані);
- 3–4 – адіабатичне розширення;
- 4–1 – ізобаричне (при постійному тиску) охолодження

**Розв'язання.** За визначенням ККД теплової машини є відношення  $\eta = W / Q_1$ .

Для циклу Хамфрі маємо

$$W = \oint T dS = \int_2^3 T dS + \int_4^1 T dS, \quad Q_1 = \int_2^3 T dS.$$

Для циклу Хамфрі маємо

$$\eta = 1 - \frac{\int_4^1 T dS}{\int_2^3 T dS} = 1 - \frac{C_p (T_4 - T_1)}{C_v (T_3 - T_2)} = 1 - \gamma \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Тепер виразимо ККД через параметри циклу  $\epsilon$  і  $\rho$ :

$$\eta = 1 - \gamma \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{(T_4 / T_1) - 1}{(T_3 / T_2) - 1}.$$

Процес 1–2 – адіабатичний, тому



$$T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Процес 2–3 – ізохоричний, тому

$$\frac{T_2}{p_2} = \frac{T_3}{p_3}, \quad \frac{T_3}{T_2} = \frac{p_3}{p_2} = \lambda.$$

Процес 3–4 – адіабатичний, тому

$$T_4 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3 p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \cdot \left( \frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \lambda \cdot \lambda^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \lambda^{1/\gamma}.$$

Таким чином, для ККД отримаємо  $\eta = 1 - \gamma \delta^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \frac{\lambda^{1/\gamma} - 1}{\lambda - 1}$ .

Зауважимо, що при  $\delta = 1$  цикл Хамфрі вироджується в цикл Ленуара (задача 4.2), за яким працює клапанний пульсуючий повітряно-реактивний двигун (ПуВРД) на місці (за відсутності напору зустрічного потоку повітря).

ПуВРД характеризується як шумний і неощадливий, зате простий і дешевий двигун. Високий рівень шуму і вібрації впливає з самого пульсуючого режиму його роботи. Про неекономічний характер використання палива свідчить великий факел, що «б'є» з сопла ПуВРД, – наслідок неповного згоряння палива в камері.

Порівняння ПуВРД з іншими авіаційними двигунами дозволяє досить точно визначити область його застосовності. ПуВРД у багато разів дешевше у виробництві, ніж газотурбінний або поршневий ДВС, тому при одноразовому застосуванні він виграє економічно у них (зрозуміло, за умови, що він «справляється» з їх роботою). При тривалій експлуатації апарату багаторазового використання ПуВРД програє економічно цим же двигунам через марнотратну витрату палива.

Сукупність цих обставин і визначають ту нішу, в якій знаходить застосування ПуВРД – безпілотні літальні апарати одноразового застосування з робочими швидкостями до 0,5М – літаючі мішені, безпілотні розвідники. З тих же причин двигун також широко застосовується в авіамоделюванні.

#### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 4.7** Теплова машина з ідеальним газом як робочою речовиною здійснює оборотний цикл, що складається з ізохори 1–2, адіабати 2–3 і ізоТЕРМИ 3–1 (рис. 12). Знайти ККД машини як функцію максимальної  $T_2$  і мінімальної температур  $T_1$ , що досягаються газом в цьому циклі.

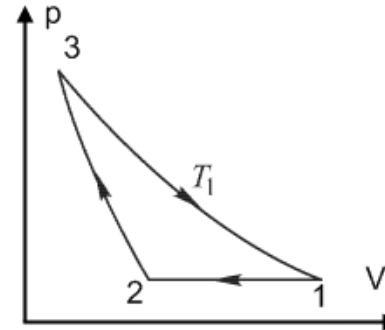


Рис. 12

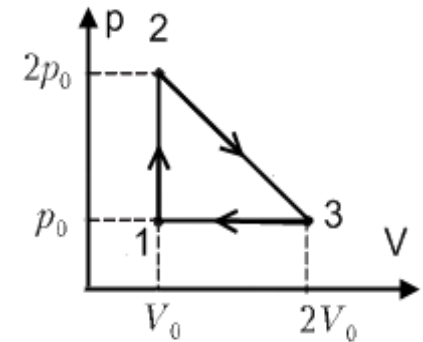


Рис. 13

**Задача 4.8** Обчислити ККД циклу, зображеного на рис. 13.

**Задача 4.9** Обчислити ККД циклу Клапейрона, що складається з двох ізоТЕРМ 1–2, 3–4 і двох ізоХОР 2–3, 4–1 (рис. 14), з ідеальним газом як робочою речовиною.

**Задача 4.10** Цикл 1–2–3–1 складається з прямолінійної ділянки 1–2, адіабати 2–3 і ізоТЕРМИ 3–1 (рис. 15). Його ККД дорівнює  $\eta_1$ . Цикл 1–3–4–1 складається з ізоТЕРМИ 1–3, ізобари 3–4 і адіабати 4–1. Його ККД дорівнює  $\eta_2$ . Визначити ККД циклу 1–2–3–4–1. Всі цикли обходяться за годинниковою стрілкою.

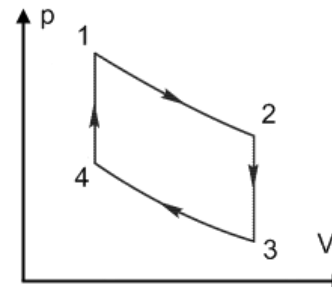


Рис. 14

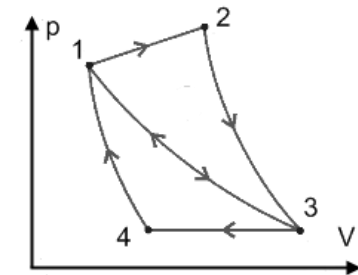


Рис. 15

## 5. Термодинамічні потенціали і коефіцієнти

У стані термодинамічної рівноваги система характеризується термодинамічними потенціалами (або термодинамічними функціями). Всі термодинамічні параметри, що характеризують дану систему, можуть бути отримані як часткові похідні термодинамічних потенціалів, а так звані термодинамічні рівняння являють собою зв'язки між цими величинами (аналітичне формулювання термодинаміки). Термодинаміка може дати тільки загальні відомості щодо форми термодинамічних функцій, але не може визначити їх конкретний вид для кожної окремої системи. Ця залежність повинна встановлюватися емпірично або за допомогою статистичної механіки.

Кожна термодинамічна функція залежить від свого набору змінних (що називаються природними змінними).

Отримання термодинамічних тотожностей засноване на використанні фундаментальної рівності Гіббса, яка має вигляд

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

Тут  $U$  – внутрішня енергія, що є термодинамічним потенціалом, заданим у своїх природних змінних ( $S, V, N$ ).

Перейти до термодинамічних потенціалів з іншими природними змінними можна за допомогою перетворень Лежандра.

**Перетворення Лежандра.** У загальному випадку термодинамічний потенціал  $L$  природних незалежних змінних ( $x, y, z, \dots$ ) має такий повний диференціал (пфафова форма):

$$dL = Xdx + Ydy + Zdz + \dots$$

Тут  $X, Y, Z, \dots$  – функції змінних  $x, y, z, \dots$ . Перетворенням Лежандра називається таке перетворення функції  $L$  і незалежних змінних:

$$L \rightarrow \tilde{L} = L - Xx,$$

$$x, y, z, \dots \rightarrow X, y, z, \dots,$$

тоді

$$dL = -x dX + Y dy + Z dz + \dots$$

Розглянемо основні термодинамічні потенціали.

1. Внутрішня енергія  $U$  – адіабатичний потенціал, оскільки робота при адіабатичному процесі дорівнює спаданню внутрішньої енергії. Природними змінними є ( $S, V, N$ ) і похідні за цим змінним дають

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

2. Вільна енергія  $F$  – ізотермічний потенціал, оскільки робота при ізотермічному процесі дорівнює спаданню вільної енергії. З'являється в результаті такого перетворення Лежандра:

$$F = U - TS.$$

Тоді

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN.$$

Природними змінними є ( $T, V, N$ ) і похідні за цим змінним дають

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

3. Ентальпія (теплова функція)  $H$  – термодинамічний потенціал, з'являється в результаті перетворення Лежандра

$$H = U + pV.$$

Тоді

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Природними змінними є ( $S, p, N$ ) і похідні за цим змінним дають

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S.$$

4. Вільна енергія Гіббса (або термодинамічний потенціал)  $G$  – з'являється в результаті перетворення Лежандра

$$G = F + pV.$$

Тоді

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

Природними змінними є ( $T, p, N$ ) і похідні за цим змінним дають

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T.$$

5. Великий термодинамічний потенціал  $\Omega$  – з'являється в результаті перетворення Лежандра

$$\Omega = U - TS - \mu N.$$

Тоді

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

Природними змінними є  $(T, V, \mu)$ . Використовується для опису систем із змінним числом частинок.

**Мнемонічне правило** для запам'ятовування виразів диференціалів термодинамічних потенціалів, засноване на використанні діаграми, придуманої Максом Борном ще близько 1929 р. Насамперед треба намалювати дві стрілки, перпендикулярні одна другій: одну зверху вниз від  $S$  до  $T$ , а іншу зліва направо від  $p$  до  $V$ , як показано на рис. 16. Малюючи стрілки, ви повинні сказати собі,

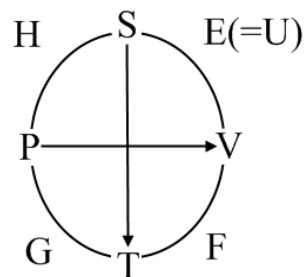


рис. 16

що сонце (Sun) посилає промені вниз на дерева (Trees), а струмок тече з вершини (peak) в долину (Valley). Далі ви доповнюєте діаграму назвами чвертей кола  $E (=U)$ ,  $F$ ,  $G$  і  $H$  в алфавітному порядку за годинниковою стрілкою. Тепер ви можете використовувати діаграму таким чином. Напишемо, наприклад, вираз для  $dG$ . Природними змінними для термодинамічного потенціалу  $G$  є  $p$  і  $T$ , що стоять на краях квадранта  $G$ . У виразі для  $dG$  ви пишете  $-S$  і  $+V$  в якості коефіцієнтів при  $dT$  і  $dp$  відповідно. Знак мінус у  $S$  пов'язаний з тією обставиною, що для того, щоб від  $T$  дійти до  $S$ , потрібно слідувати у зворотному напрямку по відношенню до стрілкою  $ST$ .

**Термодинамічними коефіцієнтами** називаються вирази виду  $(\partial\alpha/\partial\beta)_\gamma$ , де символами  $\alpha, \beta, \gamma$  позначаються величини  $P, V, T, S$ .

Всього ми маємо 12 термодинамічних коефіцієнтів, які характеризують певні властивості газу.

Ізобаричний  $\alpha_p$  і адіабатичний  $\alpha_s$  коефіцієнти об'ємного розширення газу:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha_s = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_s.$$

Ізохорний  $\beta_v$  і адіабатичний  $\beta_s$  термічні коефіцієнти тиску:

$$\beta_v = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad \beta_s = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s.$$

Ізотермічна  $K_T$  і адіабатична  $K_S$  стисливість газу:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s.$$

Ізохорна  $C_v$  і ізобарична  $C_p$  теплоємності:

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p.$$

Величини  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_v$  і  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T$  визначають

кількість тепла, яке слід підвести (відвести) до газу при збільшенні тиску на одиницю, щоб підтримувати незмінними об'єм або температуру.

Величини  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_p$  і  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T$  визначають

кількість тепла, яке слід підвести до газу при збільшенні обсягу на одиницю, щоб підтримувати незмінними тиск або температуру.

З 12 термодинамічних коефіцієнтів тільки три є незалежними, а решта дев'ять можуть бути виражені через них.

**Співвідношення Максвелла** (теореми взаємності). Якщо маємо повний диференціал деякої величини  $L$ :  $dL = Xdx + Ydy$  і якщо змішані похідні існують і неперервні, то вони не залежать від порядку диференціювання, тобто

$$\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y.$$

Це співвідношення є умовою того, що ліва частина рівняння являє собою точний повний диференціал.

Записавши відповідні рівності для диференціалів розглянутих термодинамічних потенціалів, отримаємо вирази, що називаються співвідношеннями Максвелла.

**Задача 5.1** Обчислити значення виразу

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V.$$

**Розв'язання.** Легко помітити, що наведений в умові задачі вираз можна записати у вигляді визначника

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)}.$$

Тепер, користуючись теоремою множення якобіанів (1 розділ), маємо

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, V)} = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

З рівності  $d\Phi = -SdT + Vdp$  випливає співвідношення

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

тому вихідний вираз дорівнює одиниці.

**Задача 5.2.** а) Визначити термодинамічний потенціал в змінних  $(T, V, a, \mu)$ . б) Чи можна сформулювати аналогічну задачу для змінних  $(T, p, a, \mu)$ ?

**Розв'язання.** а) Розглянемо фундаментальну рівність Гіббса:

$$dU = TdS - pdV - Ada + \mu dN,$$

звідки видно, що для внутрішньої енергії набором природних незалежних змінних є  $(S, V, a, N)$ . Отже, для переходу до набору незалежних змінних  $(T, V, a, \mu)$  нам необхідно застосувати таке перетворення Лежандра:

$$d\Omega = d(U - TS - \mu N) = -SdT - pdV - Ada - Nd\mu,$$

де  $\Omega$  і є шуканий термодинамічний потенціал – великий термодинамічний потенціал Гіббса.

б) З іншого боку, змінні  $(T, p, a, \mu)$  в силу співвідношення

$$\mu = \frac{1}{N}G \quad \Rightarrow \quad \mu N = G = U - TS + pV$$

не є незалежними, оскільки

$$d(\mu N) = dG \quad \Rightarrow \quad \mu dN + Nd\mu = -SdT + Vdp - Ada + \mu dN,$$

звідки отримуємо

$$-SdT + Vdp - Ada - Nd\mu = 0.$$

Тому термодинамічний потенціал в цих змінних ввести не можна.

**Задача 5.3** З'ясувати, як змінюється ентропія однорідної системи при її квазістатичному розширенні при постійному тиску. Чи залежить характер зміни ентропії від коефіцієнта теплового розширення

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ?$$

**Розв'язання.** Нас цікавить знак похідної  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p$ . Виразимо цю

величину через коефіцієнт теплового розширення  $\alpha$ . За допомогою методу якобіанів отримаємо

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(V, p)} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}.$$

Оскільки для теплоємності маємо

$$C_p = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p.$$

Використане вище перетворення очевидно, оскільки праворуч ми хочемо отримати похідну  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ .

Теплоємність при постійному тиску невід'ємна, тому знак похідної  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p$  визначається знаком  $\alpha$ . Ентропія зростає, якщо  $\alpha$  додатна, і убыває, якщо  $\alpha$  від'ємна. Наприклад, при ізобаричному розширенні води від 0 до 4°С ентропія убыває.

**Задача 5.4** Встановити зв'язок між адіабатичною  $K_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$  і

ізотермічною  $K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  стисливістю газу.

**Розв'язання.** Дану задачу можна вирішити, не використовуючи другого початку термодинаміки. Для цього потрібно вивести рівняння адіабати і обчислити похідну  $(\partial V / \partial p)_S$ .

Запишемо перший початок термодинаміки у вигляді

$$\delta Q = dU + p dV = \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Враховуючи, що  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  і вважаючи  $\delta Q = 0$ , одержимо рівняння адіабати:

$$C_V dT + (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

Оскільки для  $dT$  справедливе співвідношення

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp,$$

рівняння адіабати можемо переписати так:

$$C_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

звідки ми і можемо отримати шукану похідну  $(\partial V / \partial p)_S$ :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\frac{C_V}{C_p} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Остання рівність і дає відповідь на поставлене завдання:

$$K_T = \gamma K_S.$$

Співвідношення між похідними можна було отримати простіше, використовуючи метод якобіанів:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} =$$

$$= \frac{C_V}{T} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{T}{C_p} = \frac{C_V}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

**Задача 5.5** Знайти рівняння стану системи, для якої виконуються такі умови:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0.$$

**Розв'язання.** З рівнянь, отриманих у двох попередніх завданнях:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

З умови задачі випливають такі рівності:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{T}{p}, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{T}{V}.$$

Звідси отримуємо для диференціала температури:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \frac{T}{p} dp + \frac{T}{V} dV$$

або

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}.$$

Інтегруючи, останню рівність, отримуємо

$$pV = CT,$$

де  $C$  – довільна постійна, яку не можна визначити термодинамічно.

**Задача 5.6** Довести тотожність

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2.$$

**Розв'язання.**

**I спосіб.** Подібні рівності зручно доводити, розглядаючи функцію  $V(p, S)$ , що стоїть ліворуч, як складну функцію змінних  $p$  і  $S$ , від яких залежать змінні  $V$  і  $T$ , які фігурують у правій частині тотожності:

$$V(p, S) = V(p, T(S, p)).$$

Тепер, користуючись правилами диференціювання складних функцій, отримаємо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S. \quad (1)$$

Розкриваючи похідну  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p,$$

з урахуванням виразів  $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  і  $dG = -S dT + V dp$  для

похідною  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$  знаходимо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Підставляючи цей вираз в (1), отримуємо необхідну рівність.

**II спосіб.** Завдання можна вирішити безпосередньо, записуючи ліву частину за допомогою якобіана

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)}.$$

Тепер, враховуючи, що в правій частині тотожності, яка нас цікавить, фігурують змінні  $p$  і  $T$ , маємо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \frac{T}{C_p} \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)}.$$

Записуючи визначник в явному вигляді, отримуємо

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right].$$

Розкриваючи квадратні дужки і враховуючи наведені вирази для  $C_p$  і  $d\Phi$ , отримуємо необхідну рівність.

**Задача 5.7** Довести тотожність

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2.$$

**Розв'язання.** Завдання аналогічне до попередньої задачі. Використовуючи, наприклад, спосіб II, маємо:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{T}{C_V} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)} \\ &= \frac{T}{C_V} \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]. \end{aligned}$$

Враховуючи співвідношення  $dF = -S dT - p dV$ , приходимо до цікавої для нас рівності.

**Задача 5.8** Знайти вирази для внутрішньої енергії і ентропії ідеального газу як функції своїх змінних.

**Розв'язання.** Знайдемо в першу чергу ентропію ідеального газу. Для диференціала ентропії можемо записати, використовуючи співвідношення Максвелла для вільної енергії

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

Похідну  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  знаходимо з рівняння стану ідеального газу  $pV = RT$ .

Тоді

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (1)$$

Оскільки обидва доданки у співвідношенні (1) є повними диференціалами, ми можемо проінтегрувати (1) і отримаємо

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + R \ln V + \text{const}.$$

Враховуючи, що  $C_V = \text{const}$ , маємо

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}. \quad (2)$$

Переходячи до параметра  $\gamma$ , запишемо вираз для ентропії у вигляді

$$S - S_0 = \ln \left( \frac{T}{T_0} \right)^{C_V} \left( \frac{V}{V_0} \right)^R = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T V^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}}. \quad (3)$$

Знайдемо тепер внутрішню енергію ідеального газу. Для диференціала  $U$  можемо записати, використовуючи вираз (1) для  $dS$ :

$$dU = TdS - pdV = C_V dT.$$

**Задача 5.9** Визначити термодинамічні потенціали при незалежних змінних  $p$ ,  $H$  і  $T$ ,  $F$ .

**Розв'язання.** Розглянемо пару незалежних змінних  $p$ ,  $H$ . Зі співвідношення для диференціала ентальпії  $dH = TdS + Vdp$  видно, що при виборі як незалежних змінних величин  $p$  і  $H$  термодинамічним потенціалом є ентропія  $S(H, p)$ . Причому

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp, \\ T = \frac{1}{(\partial S / \partial H)_p}, \quad V = -\frac{(\partial S / \partial p)_H}{(\partial S / \partial H)_p}.$$

Розглянемо пару незалежних змінних  $T$ ,  $F$ . Зі співвідношення для диференціала вільної енергії  $dF = -SdT - pdV$  видно, що при виборі як незалежних змінних величин  $T$  і  $F$  термодинамічним потенціалом є об'єм  $V(T, F)$ . Причому

$$dV = -\frac{S}{p} dT - \frac{1}{p} dF, \\ p = -\frac{1}{(\partial V / \partial F)_T}, \quad V = -\frac{(\partial V / \partial T)_F}{(\partial V / \partial F)_T}.$$

**Задача 5.10** Термодинамічний потенціал Массьє  $\varphi = S - U/T$  заданий як функція характеристичних змінних  $V$  і  $T$ . Визначити термічне і калоричне рівняння стану системи.

**Розв'язання.** Отримаємо зв'язок потенціалу Массьє з введеними раніше термодинамічними потенціалами.

$$\varphi = S - \frac{U}{T} = -\frac{U - TS}{T} = -\frac{F}{T}.$$

Тоді

$$F(T, V) = -T\varphi(T, V), \quad U = T(S - \varphi).$$

Термічним рівнянням стану системи називається співвідношення

$$p = p(T, V, N).$$

З виразу  $dF = -SdT - pdV$  маємо  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  і

$$p = T \left( \frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T.$$

Калоричним рівнянням стану системи є співвідношення

$$U = U(T, V, N).$$

З виразу  $dF = -SdT - pdV$  маємо  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$  і

$$p = T \left[ -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \varphi \right] = T^2 \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_V.$$

Отримати конкретні вирази для даних рівнянь стану можна при підстановці в отримані формули явної залежності потенціалу Массьє від змінних  $V$  і  $T$ .

**Задача 5.11** Планк користувався характеристичною функцією  $\Phi = S - (U + pV)/T$ . Знайти  $V$ ,  $U$  і  $S$  системи, якщо  $\Phi$  задана як функція  $p$  і  $T$ . Встановити зв'язок термодинамічного потенціалу Планка  $\Phi$  з енергією Гіббса  $G$ .

**Розв'язання.** Отримаємо зв'язок потенціалу Планка з введеними

раніше термодинамічними потенціалами:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = -\frac{U - TS + pV}{T} = -\frac{G}{T}.$$

Тоді

$$G(T, p) = -T \cdot \Phi(T, p).$$

Звідки можемо отримати вираз для диференціала функції  $\Phi$ :

$$dG = -T d\Phi - \Phi dT = -\left[T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p + \Phi\right]dT - T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T dp.$$

Разом з цим, для вільної енергії Гіббса  $G$  маємо співвідношення

$$dG = -SdT + Vdp.$$

Порівнюючи останні два вирази, знаходимо для  $V$  і  $S$ :

$$V = T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p + \Phi,$$

$$S = -T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T.$$

Отримане рівняння для об'єму являє собою термічне рівняння стану, явний вигляд якого можна знайти, знаючи  $\Phi(T, p)$ .

З найпершого співвідношення отримуємо для внутрішньої енергії

$$U = TS - T\Phi - pV.$$

Підставляючи в це рівняння знайдені вирази для об'єму і ентропії, отримуємо калоричне рівняння стану

$$U = T\left[T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T\right].$$

**Задача 5.12** Використовуючи рівняння нерозривності

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

і рівняння руху ідеальної рідини

$$\rho \left[ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p, \quad (2)$$

виразити в лінійному по збуренням наближенні швидкість звуку в такій

системі через ізотермічний модуль всебічного стиску

$$K_T = \rho \left( \partial p / \partial \rho \right)_T.$$

**Розв'язання.** Використання лінійного по збуренням наближення означає, що у всіх виразах варто знехтувати членами, що містять квадрати і більш високі ступені змінних величин  $\delta\rho$  і  $\delta p$ . Сюди ж слід віднести і швидкість руху рідини  $\mathbf{v}$ , бо в термодинамічній рівновазі  $\mathbf{v} = 0$ . Тому рівняння (1) і (2) слід переписати у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho + \rho_0 \operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (3)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \delta p, \quad (4)$$

де  $\rho_0$  – рівноважна густина рідини. Диференціюючи рівняння (3) за часом і беручи дивергенцію від рівняння (4), приходимо до рівності

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho - \nabla^2 \delta p = 0. \quad (5)$$

Тепер необхідно пов'язати між собою величини  $\delta\rho$  і  $\delta p$ . При поширенні низькочастотного звуку система перебуває в стані локальної термодинамічної рівноваги, тому, вибираючи як незалежні змінні  $\rho$  і  $S$ , маємо

$$\delta p = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \delta\rho + \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_\rho \delta S. \quad (6)$$

У ідеальної рідини дисипація відсутня, тому всі процеси є оборотними. Це означає, що ентропія системи не змінюється, тобто  $\delta S = 0$ . Тому співвідношення (6) приймає вигляд

$$\delta p = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \delta\rho. \quad (7)$$

Підставляючи (7) в (5) приходимо до хвильового рівняння

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho - \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \nabla^2 \delta\rho = 0,$$

в якому похідна  $\left( \partial p / \partial \rho \right)_S$  дорівнює квадрату швидкості  $u^2$



розповсюдження збурень поздовжнього звуку. Тепер залишається перетворити адіабатичну похідну  $(\partial p / \partial \rho)_S$  і ізотермічну похідну  $(\partial p / \partial \rho)_T$ . Використовуючи метод якобіанів, маємо

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(\rho, T)} \frac{\partial(\rho, T)}{\partial(\rho, S)}.$$

Враховуючи, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_V}{T},$$

остаточно отримуємо

$$u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{C_p}{C_V} \frac{K_T}{\rho}.$$

**Задача 5.13** Зв'язати зміну температури при зміні густини рідини в звуковій хвилі зі швидкістю поширення звуку.

**Розв'язання.** Зміна температури призводить до необоротного характеру процесів, що протікають в звуковій хвилі, оскільки в системі виникає тепловий потік. Однак швидкість передачі теплоти в реальній системі значно менше за швидкість поширення звуку, тому в першому наближенні можна вважати, що процеси відбуваються оборотно, тобто  $dS = 0$ .

Отже, шукана величина – це похідна  $(\partial T / \partial \rho)_S$ . Перетворюючи її за допомогою методу якобіанів, відразу виділимо квадрат швидкості звуку  $u^2 = (\partial p / \partial \rho)_S$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(\rho, S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S u^2.$$

За допомогою співвідношення  $dH = T dS + V dp$  знаходимо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p.$$

Тому для шуканої похідною маємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p u^2.$$

Похідну  $(\partial V / \partial S)_p$  перетворимо, виділяючи в явному вигляді

$$\text{ізобаричний коефіцієнт теплового розширення } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Маємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \alpha V \frac{T}{C_p}.$$

У результаті вираз для похідної  $(\partial T / \partial \rho)_S$  приймає вигляд

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\alpha V T}{C_p} u^2.$$

Співвідношення теплоємності системи при постійному тиску  $C_p$  до її об'єму  $V$  є теплоємність одиниці об'єму  $c_p$ . Тому остаточно результат можна записати таким чином:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\alpha T u^2}{c_p}.$$

**Задача 5.14** Термодинамічна система розширюється таким чином, що її енергія  $U$  залишається постійною. Як змінюється при цьому температура системи? Чи буде такий процес оборотним?

**Розв'язання.** Необхідно визначити, від чого залежить значення похідної  $(\partial T / \partial V)_U$ . Для цього зручно перейти до природних змінних функцій  $U$ :  $V$  і  $S$ , оскільки при цьому виникають термодинамічні параметри, безпосередньо вимірювані в дослідах.

Виходячи з рівності Гіббса, яка має вигляд  $dU = T dS - p dV$ , перетворимо  $(\partial T / \partial V)_U$  таким чином:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, U)} = \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, U)} = \frac{1}{T} \frac{\partial(T, U)}{\partial(V, S)}.$$

Розкриваючи визначник, знаходимо

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \right] = \\ &= \frac{1}{T} \left[ T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + p \frac{T}{C_V} \right] = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{p}{C_V}.\end{aligned}\quad (1)$$

Залишається обчислити похідну  $(\partial T / \partial V)_S$ . Враховуючи співвідношення для  $dU$ , переходимо до змінним  $T$ ,  $V$ , щоб виділити в явному вигляді теплоємність  $C_V$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{1}{C_V}. \quad (2)$$

Тепер формула (2) приймає вигляд

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V} \left[ p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (3)$$

Шукана похідна виражена через теплоємність системи при постійному об'ємі, тиск  $p$ , температуру  $T$  і ізохоричний температурний коефіцієнт тиску  $(\partial p / \partial T)_V$ . Знак зміни температури визначається співвідношенням між доданками в квадратних дужках у формулі (3).

Щоб з'ясувати, чи буде описаний процес оборотним, необхідно розглянути похідну  $(\partial S / \partial V)_U$ . Зі співвідношення для  $dU$  при  $dU = 0$  маємо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0.$$

Отже, процес що відбувається з системою, завжди обернений незалежно від того, як конкретно він реалізується: система розширюється в порожнечу, не здійснюючи роботи і не отримуючи або не віддаючи теплоти, або система здійснює роботу при розширенні, але до неї підводиться теплота для забезпечення сталості її енергії.

Аналогічно можна дослідити питання, як буде змінюватися тиск в системі. Для цього достатньо розглянути похідну  $(\partial p / \partial V)_U$ . Знову переходячи до природних змінних функції  $U$ , маємо

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(p,U)}{\partial(V,S)} \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,U)} = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S T + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V p \right]. \quad (4)$$

Похідну  $(\partial p / \partial S)_V$  замінюємо відповідно до формули (2), а похідну  $(\partial p / \partial V)_S$  обчислюємо, виділяючи в явному вигляді теплоємність  $C_V$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)} \frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Тепер вираз (4) переписується таким чином:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{\tilde{N}_V} \left[ C_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V p \right]. \quad (5)$$

Використовуючи тотожність

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1,$$

можна надати формулі (5) більш зручний вигляд, вводячи ізотермічний модуль пружності  $K_T = -V(\partial p / \partial V)_T > 0$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = \frac{K_T}{VC_V} \left[ p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - C_p \right]. \quad (6)$$

Видно, що характер зміни тиску визначається співвідношенням між доданками в квадратних дужках.

*Зауваження.* Звернемо увагу на те, що у ідеального газу  $(pV = RT)$  температура при розглянутому процесі не змінюється, а тиск падає, в чому легко переконатися прямим обчисленням за формулами (3) і (6).

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 5.15** Як зміниться отримане в задачі 5.5 рівняння стану ідеального газу, якщо умови приймуть такий вигляд:

$$a) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0,$$

$$б) \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = b,$$

де  $a$  і  $b$  – деякі постійні?

**Задача 5.16** Показати, що якщо рівняння стану має вигляд  $p = p(T, V)$ , то справедливо співвідношення  $p \cdot \beta_V = \frac{\alpha_p}{K_T}$ . Визначення відповідних термодинамічних коефіцієнтів  $\beta_V, K_T, \alpha_p$  подано на початку розділу.

**Задача 5.17** Показати, що в інтервалі температур від  $0^\circ\text{C}$  до  $+4^\circ\text{C}$  вода при адіабатичному стисненні охолоджується (аномальний ефект), а при температурі  $+4^\circ\text{C}$  теплоємності  $c_V$  і  $c_p$  збігаються.

**Задача 5.18** Довести, що для простої системи справедливі співвідношення  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{T}{C_V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  і  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ .

## 6. Термодинаміка реальних газів

Закони ідеальних газів є наближеними. Відступи від них носять як кількісний, так і якісний характер. Кількісні відступи виявляються в тому, що рівняння Менделєєва–Клапейрона ( $pV = RT$ ) дотримується для реальних газів тільки наближено. Якісні відступи мають більш глибокий характер. Реальні гази можуть бути переведені в рідкий і твердий стан. Це було б неможливо, якби гази чітко відповідали рівнянням Менделєєва–Клапейрона.

Враховуючи спільну дію сил відштовхування (впливу кінцевих розмірів молекул) і сил молекулярного тяжіння, отримаємо наближене напівемпіричне рівняння стану реального газу, що називаються рівнянням Ван-дер-Ваальса

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT.$$

У цьому рівнянні  $a$  і  $b$  – постійні, залежні тільки від сорту газу.

Крім рівняння Ван-дер-Ваальса, було запропоновано багато емпіричних або напівемпіричних рівнянь стану реальних газів. Наводимо деякі найбільш відомі з них.

Перше рівняння Дітерічі:

$$p(V - b) = RT e^{-a/RTV}.$$

Друге рівняння Дітерічі:

$$\left( p + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT.$$

Рівняння Бертло:

$$\left( p + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT.$$

Рівняння Клаузіуса:

$$\left( p + \frac{a}{T(V+c)^2} \right) (V - b) = RT.$$

Рівняння Камерлінг-Оннеса (або віріальне розкладання):

$$pV = RT \left( 1 + \frac{A_2}{V} + \frac{A_3}{V^2} + \dots \right).$$

Величини  $A_i$  називаються віріальними коефіцієнтами і виражаються

формулами вигляду  $A_i = b_{i1} + \frac{b_{i2}}{T} + \frac{b_{i3}}{T^2} + \dots$ .

**Задача 6.1** Знайти різницю теплоємностей  $C_p - C_V$  для газу, що підкоряється рівнянню Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язання.** Для обчислення різниці  $C_p - C_V$  скористаємося формулою, отриманою в задачі 5.3.

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1}.$$

З рівняння стану  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  отримуємо для похідних

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Підставивши вирази для похідних у формулу  $C_p - C_V$ , отримуємо

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{R}{V-b}\right)^2 \left(\frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right)^{-1} = R \left(1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}\right)^{-1}.$$

Врахуємо, що величини  $a$  і  $b$  – малі ( $a/V^2 \sim p$ ,  $b \sim V$ ) і розвинемо по ним в ряд. Тоді

$$C_p - C_V = R \left(1 + \frac{2a}{RTV}\right).$$

**Задача 6.2.** Обчислити швидкість звуку в ідеальному газі і газі Ван-дер-Ваальса, виходячи з його термодинамічного визначення:

$$u = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}.$$

**Розв'язання.** Перетворимо формулу для отримання швидкості звуку.

$$u = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{d\rho}} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(-\frac{m}{\rho^2}\right)}.$$

Перепишемо похідну, щоб її можна було вирахувати, використовуючи рівняння стану газу

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{T}{C_V} = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Для ідеального газу маємо рівняння стану  $p = \frac{RT}{V}$ , тоді

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \quad \text{и} \quad u = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}}.$$

Для газу Ван-дер-Ваальса маємо рівняння стану  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ ,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

Швидкість звуку запишеться у вигляді

$$u = \sqrt{\gamma \left(\frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right) \left(-\frac{m}{\rho^2}\right)} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}} \sqrt{\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-2} - \frac{2a}{RTV}}.$$

Враховуючи, що величини  $a$  і  $b$  малі, розвинемо по ним в ряд. Тоді

$$u = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}} \sqrt{1 + \frac{2b}{V} - \frac{2a}{RTV}} \cong \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}} \left(1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV}\right).$$

**Задача 6.3** Знайти вирази для внутрішньої енергії і ентропії газу Ван-дер-Ваальса як функції своїх змінних.

**Розв'язання.** Знайдемо в першу чергу ентропію газу Ван-дер-Ваальса. Для диференціала ентропії можемо записати, використовуючи співвідношення Максвелла для вільної енергії

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

Похідну  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  знаходимо з рівняння Ван-дер-Ваальса. Тоді

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV. \quad (1)$$

Запишемо рівність перехресних похідних

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V-b}\right)_V = 0.$$

Звідки отримуємо, що величина  $C_V$  для газу Ван-дер-Ваальса не залежить від об'єму:  $C_V = C_V(T)$  – слабка залежність. Тому обидва доданки в (1) – повні диференціали, і, інтегруючи, отримуємо

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + R \ln(V-b) + \text{const}.$$

Якщо вважати  $C_V = \text{const}$ , що можна робити в досить широких температурних інтервалах, то

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V - b}{V_0 - b}. \quad (2)$$

Переходячи до змінних  $p, V$  за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса, можемо знайти дві інші формули для  $S$ :

$$S - S_0 = C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p + a/V^2}{p_0 + a/V_0^2},$$

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{p + a/V^2}{p_0 + a/V_0^2} + C_p \ln \frac{V - b}{V_0 - b}.$$

Знайдемо тепер внутрішню енергію газу Ван-дер-Ваальса. Для диференціала  $U$  можемо записати, використовуючи вираз (1) для  $dS$ :

$$dU = TdS - pdV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

Інтегруючи, знаходимо

$$U = \int C_V(T) dT - \frac{a}{V} + \text{const}.$$

І при  $C_V = \text{const}$

$$U - U_0 = C_V(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}.$$

Неважко виразити внутрішню енергію як функцію природних змінних  $S, V$ . Виключаючи температуру за допомогою формули (2), знаходимо

$$U - U_0 = C_V T_0 \left( e^{\frac{S - S_0}{C_V}} \left( \frac{V_0 - b}{V - b} \right)^{\frac{R}{C_V}} - 1 \right) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}. \quad (3)$$

**Задача 6.4** Знайти хімічний потенціал  $\mu$  ідеального газу і газу Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язання.** Хімічний потенціал знайдемо зі співвідношення  $\mu N = G = U - TS + pV$ .

Переходячи до питомих величин внутрішньої енергії, ентропії і об'єму  $(u, s, v)$ , запишемо

$$\mu = u - Ts + pv.$$

Отримаємо вирази для величин  $u$  і  $s$ . З початку термодинаміки

$Tds = du + pdv$  випливають співвідношення:

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v, \quad (1)$$

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p. \quad (2)$$

Диференціюючи друге рівняння цієї системи по  $T$ , отримуємо

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (3)$$

З визначення теплоємності маємо

$$c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v,$$

звідки для внутрішньої енергії в загальному випадку отримуємо залежність

$$u = c_v T + f(v) + u_0.$$

Розглянемо спочатку ідеальний газ. Для нього, як відомо (задача 5.7), внутрішня енергія не залежить від об'єму. Тоді

$$u_{\text{ид}} = c_v T + u_0.$$

Підставивши дане співвідношення у формулу (1) і інтегруючи по  $T$ , одержимо

$$s_{\text{ид}} = c_v \ln T + g(v) + s_0$$

Використовуючи отриманий вираз для ентропії і формулу (3), можемо визначити явний вигляд функції  $g(v)$ :

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = g'(v) = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{v} \Rightarrow g(v) = \ln v.$$

Остаточно для ентропії маємо

$$s_{\text{ид}} = c_v \ln T + \ln v + s_0.$$

Тепер можемо записати вираз для хімічного потенціалу

$$\begin{aligned} \mu &= u - Ts + pv = c_v T + u_0 - T(c_v \ln T + \ln v + s_0) + pv = \\ &= c_v T(1 - \ln T) - T \ln v + u_0 - Ts_0 + T. \end{aligned}$$

Тут враховано, що  $pv = T$ .

Розглянемо тепер газ Ван-дер-Ваальса. Використовуючи отриманий

раніше загальний вираз для ентропії і формулу (3), визначимо явний вигляд функції  $g(v)$  для газу Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = g'(v) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{v-b} \Rightarrow g(v) = \ln(v-b).$$

Тоді для ентропії маємо

$$s_{\text{вдв}} = c_v \ln T + \ln(v-b) + s_0.$$

Підставивши отримані вирази для ентропії і внутрішньої енергії у формулу (2), отримаємо явний вид функції  $f(v)$ :

$$T \frac{1}{v-b} = f'(v) + p \Rightarrow f'(v) = \frac{T}{v-b} - p = \frac{a}{v^2}.$$

Звідки  $f(v) = -a/v$  і вираз для внутрішньої енергії прийме вигляд

$$u_{\text{вдв}} = c_v T - \frac{a}{v} + u_0.$$

Тепер можемо записати вираз для хімічного потенціалу

$$\mu = u - Ts + pv = c_v T(1 - \ln T) - T \ln(v-b) + u_0 - Ts_0 + pv - a/v.$$

Якщо ввести величину  $\mu^{(0)}(T, v)$  – хімічний потенціал ідеального газу, то для газу Ван-дер-Ваальса можемо записати

$$\mu = \mu^{(0)}(T, v) - T \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - 2\frac{a}{v} + \frac{Tb}{v-b}.$$

**Задача 6.5** Розглянути метод Гей-Люссака охолодження газів. Обчислити величину  $(\partial T / \partial V)_U$  для газу Ван-дер-Ваальса.

**Розв'язання.** Оборотно адіабатичне розширення газу може бути використано як спосіб його охолодження. Це видно з формули

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{C_p \left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)} \sim \frac{RT}{pC_p} \left(1 + \frac{a}{pV^2}\right).$$

Однак повільне оборотно розширення газу в умовах адіабатичної ізоляції не являє собою технічно зручний прийом отримання низьких температур. Розглянемо експеримент, який був поставлений Люссаком.

Газ з посудини А (рис. 17) в результаті відкривання крана В викидається в посудину С, яку спочатку було відкачано, причому весь процес відбувається в умовах теплоізоляції. Після деякого часу в посудинах встановиться термодинамічна рівновага і вимірюється різниця температур  $T_A - T_C$ .

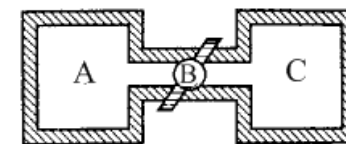


Рис. 17

У досліді Гей-Люссака в межах похибки досліду виявилося, що  $T_A = T_C$ , з чого випливає незалежність внутрішньої енергії від об'єму.

Подивимося, якою зміною температури повинен насправді супроводжуватися процес Гей-Люссака в реальному газі.

Зауважимо, що даний процес є незворотнім адіабатичним процесом, і тому в процесі Гей-Люссака ентропія не зберігається, а зростає. Однак ми можемо описати процес Гей-Люссака за допомогою такого міркування. Оскільки нас цікавить тільки кінцевий рівноважний стан газу після його розширення до об'єму  $V_1$ , подумки замінюємо незворотний процес Гей-Люссака уявним оборотним процесом, що призводить до того ж кінцевого стану. Ми можемо уявити собі цей процес як нескінченно повільне розширення газу до об'єму  $V_1$ , що протікає при постійній внутрішній енергії  $U$ .

Оскільки нас цікавить зміна температури газу в процесі Гей-Люссака, знайдемо похідну  $(\partial T / \partial V)_U$ . Переходячи до природних змінних внутрішньої енергії  $S$  і  $V$ , отримаємо (задача 5.11)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{T} \left[ T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] = \frac{T}{C_V} \left[ \frac{p}{T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right].$$

Зауважимо, що для ідеального газу цей вираз зводиться в нуль. Однак для реального газу, який підпорядковується рівнянню Ван-дер-Ваальса, знаходимо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 C_V}.$$

З отриманої формули видно, що для реального газу процес Гей-Люссака повинен супроводжуватися охолодженням, правда, невеликим, тому що поправка  $a/V^2$  в рівнянні Ван-дер-Ваальса мала в порівнянні з тиском  $p$  і зниження температури мале в порівнянні з  $T$ .

**Задача 6.6** Розглянути метод Джоуля–Томсона охолодження газів. Обчислити величину  $(\partial T/\partial p)_H$  для газу Ван-дер-Ваальса.

**Розв’язання.** Розглянемо тепер процес Джоуля–Томсона, схема якого зображена на рис. 18.

Газ в теплоізолюваній трубці продавлюється за допомогою поршня крізь пористу перегородку. Ліворуч і праворуч від перегородки підтримується за допомогою поршнів постійний тиск  $p_1$  і  $p_2$  ( $p_1 > p_2$ ), так що весь процес є

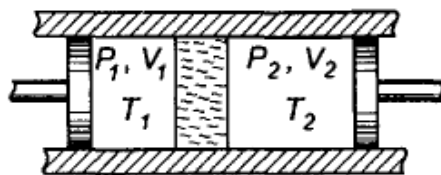


Рис. 18

стаціонарним. (У реальних виробничих умовах процес Джоуля–Томсона здійснюється дещо інакше: роль поршнів виконує компресор, що створює перепад тисків і стаціонарний потік газу, а роль пористої перегородки – вентиль).

Покажемо, що процес Джоуля–Томсона відбувається при постійній ентальпії – ізоентальпійний процес. Нехай деяка кількість газу, що займала зліва від перегородки об'єм  $V_1$ , займає після протиснення праворуч від перегородки об'єм  $V_2$ . Зміна внутрішньої енергії газу  $U_2 - U_1$  дорівнює роботі, проведеної над газом  $p_1 V_1 - p_2 V_2$ , звідки  $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$  і  $H_2 = H_1$ .

Процес Джоуля–Томсона так само, як і процес Гей-Люссака, є незворотнім адіабатичним процесом. Міркуючи так само, як і у випадку процесу Гей-Люссака, замінимо його уявним ізоентальпійним процесом, що призводить з того ж початкового  $p_1, V_1, T_1$  стану в той же кінцевий стан  $p_2, V_2, T_2$ , що і реальний процес Джоуля–Томсона.

Оскільки нас цікавить зміна температури газу в процесі Джоуля–Томсона, знайдемо похідну  $(\partial T/\partial p)_H$ . Переходячи до природних для  $H$  змінних  $S, p$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)} = \frac{\partial(T, H)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, H)}.$$

Розкриваючи визначники, знаходимо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \right].$$

В силу рівності  $dH = TdS + Vdp + \mu dN$  отримуємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T}{C_p} \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right].$$

У разі ідеального газу одержуємо  $(\partial T/\partial p)_H = 0$ , тобто ефект Джоуля–Томсона відсутній.

Для дослідження ефекту в разі реальних газів зручно перейти в правій частині до змінних  $T, p$ , користуючись співвідношенням

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\partial(V, p)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, p)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Тоді отримуємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[ V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\lambda (\partial V/\partial p)_T}{C_p}.$$

Оскільки  $(\partial p/\partial V)_T < 0$ , то знак похідної  $(\partial T/\partial p)_H$  збігається зі знаком величини  $\lambda = V(\partial p/\partial V)_T + T(\partial p/\partial T)_V$ .

Розглянемо поведінку газу, що підкоряється рівнянню Ван-дер-Ваальса. В цьому випадку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2}.$$

При  $\lambda < 0$  маємо негативний ефект Джоуля–Томсона – протиснення газу крізь перегородку супроводжується нагріванням; при  $\lambda > 0$  – позитивний ефект – газ охолоджується і при  $\lambda = 0$  – так звану точку інверсії (зміна знака ефекту). Точки інверсії визначаються рівнянням

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{RT_i b}{(V-b)^2} = 0.$$

Отримаємо залежність температури інверсії від тиску. Для цього виключимо з даного рівняння об'єм за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}}.$$

Введемо позначення  $\sqrt{RT_i b/2a} = x$ . Тоді

$$V = \frac{b}{1-x}, \quad V-b = \frac{bx}{1-x}.$$

Підставляючи в рівняння Ван-дер-Ваальса, отримаємо для величини  $x$  квадратне рівняння

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{pb^2}{a}\right) = 0,$$

звідки

$$x = \frac{2}{3} \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}} \right]$$

і температура інверсії дорівнює

$$T_i = \frac{8a}{9Rb} \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}} \right]^2.$$

Вводячи критичну температуру  $T_k = 8a/27Rb$  і критичний тиск  $p_k = a/27b^2$ , перепишемо останню формулу у вигляді

$$T_i = 3T_k \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{p}{9p_k}} \right]^2.$$

Видно, що при  $p < 9p_k$  існують дві точки інверсії: верхня  $\bar{T}_i$  і нижня  $\underline{T}_i$ , різниця між якими зменшується із зростанням тиску; при  $p = 9p_k$  обидві точки інверсії зливаються в одну  $T'_i = 3T_k$ .

Навпаки, при  $p \rightarrow 0$  маємо  $\bar{T}_i \rightarrow \frac{27}{4}T_k$ ;  $\underline{T}_i \rightarrow \frac{3}{4}T_k$ . Для

більшості газів при низькому тиску нижня точка інверсії знаходиться в області рідкого стану. На площині РТ крива інверсії має куполоподібну форму, зображену на рис. 19. Область позитивного ефекту лежить всередині кривої. Це видно хоча б з того, що згідно з формулою для величини  $\lambda$  при  $T \rightarrow \infty$  та фіксованому  $V$  величина  $\lambda$  стає негативною.

Для більшості газів (за винятком водню і гелію) верхні температури інверсії великі в порівнянні з кімнатними, і для них вже при кімнатних температурах  $\lambda > 0$ . Отже, ефект Джоуля–Томсона призводить до зниження температури газу, з чим пов'язане його технічне використання в установках для скраплення азоту і т. д.

Як видно з виразу для  $(\partial T/\partial p)_H$ , позитивний ефект має місце в умовах, коли велику роль відіграє поправка  $a/V^2$  в рівнянні Ван-дер-Ваальса, а негативний ефект – коли переважає поправка  $b$ . Цю обставину легко зрозуміти, користуючись міркуваннями молекулярної теорії. Поправка  $a/V^2$  пов'язана з дією сил тяжіння між молекулами, і коли ці сили переважають, вони гальмують рух молекул при їх видаленні один від одного – при розширенні газу після проходження через пористу перегородку. При цьому кінетична енергія молекул і, отже, температура газу знижуються. Поправка  $b$  пов'язана з кінцівкою об'єму молекул, тобто з дією сил відштовхування між ними при безпосередньому зближенні. Якщо ці сили превалюють, то вони прискорюють молекули при їх віддаленні одна від одної. При цьому кінетична енергія молекул і температура газу зростають.

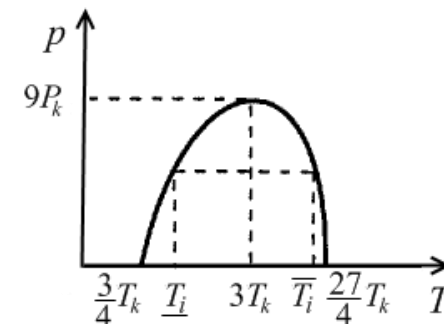


Рис. 19

**Задача 6.7** Дослідити вид ізотерм і отримати вирази для критичних параметрів для газу, що підкоряється рівнянню Ван-дер-Ваальса.



**Розв'язання.** Для дослідження виду ізоTERM при будь-яких значеннях  $T$  запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді многочлена за ступенями  $V$ :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (*)$$

Це рівняння третього ступеня по  $V$ , в яке тиск  $p$  входить як параметр. Оскільки його коефіцієнти дійсні, рівняння має або один дійсний корінь, або три корені. Кожному кореню на площині  $(V, p)$  відповідає точка, в якій ізобара  $p = \text{const}$  перетинає ізоTERM. У першому випадку, коли корінь один, і точка перетину буде одна. Так буде при будь-яких тисках, якщо температура досить висока. ІзоTERMA має вигляд монотонно спадаючої кривої MN (рис. 20). При більш низьких температурах і належних значеннях тиску  $p$  рівняння має три корені. У таких випадках ізобара  $p = \text{const}$  перетинає ізоTERM в трьох точках L, C, G (рис. 20). ІзоTERMA містить хвилеподібну ділянку LBCAG. Вона спочатку монотонно опускається вниз (ділянка DB), потім на ділянці BA монотонно піднімається вгору, а за точкою А знову монотонно опускається. Гілки LB і AG ізоТЕРМИ Ван-дер-Ваальса зображують метастабільні стани речовини: переохолоджену рідину і пересичений пар, які можуть існувати за відомих умов. Ділянка ВСА, на якій  $(\partial p / \partial V)_T > 0$ , відповідає абсолютно нестійким станам речовини і ні за яких умов не реалізується. Перехід з рідкого стану в газоподібний і назад при звичайних умовах відбувається не вздовж ізоТЕРМИ Ван-дер-Ваальса LBCAG, а вздовж ізобари LG, яка одночасно є і реальною ізоTERMOЮ. Положення ізобари визначається рівністю площ фігур LBC і CAG – правилом Максвелла.

При деякій проміжній температурі три корені стають рівними. Така температура і відповідна їй ізоTERMA називаються критичними. Критична ізоTERMA FKH усюди монотонно опускається вниз, за винятком однієї точки К, що є точкою перегину ізоТЕРМИ. У ній дотична до ізоТЕРМИ є горизонтальною. Точка К називається критичною точкою. Відповідні їй тиск  $p_k$ , об'єм  $V_k$  і температура  $T_k$  називаються також критичними. Кажуть, що речовина знаходиться в критичному стані, якщо її об'єм і тиск (а отже, і температура) дорівнюють критичним.

Значення критичних параметрів  $(T_k, p_k, V_k)$  можна знайти двома

способами.

**I спосіб.** При температурі  $T_k$  область горбів і западин на ізоТЕРМІ зливається в точку перегину з горизонтальною дотичною. У цій критичній точці маємо

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_k = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_k = 0.$$

Враховуючи дані два рівняння і співвідношення  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ ,

отримуємо систему трьох рівнянь щодо  $(T_k, p_k, V_k)$ :

$$\frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2} = p_k, \quad \frac{-RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \quad \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0.$$

Розв'язуючи отриману систему, знаходимо

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b.$$

**II спосіб.** Можна скористатися тим, що в критичній точці три корені кубічного рівняння зливаються в один, так що це рівняння поблизу від критичної точки має вигляд

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0.$$

Прирівнюючи коефіцієнти в даному рівнянні і рівнянні (\*), отримуємо систему рівнянь

$$V_k^3 = \frac{ab}{p_k}, \quad 3V_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad 3V_k = b + \frac{RT_k}{p_k}.$$

розв'язуючи яку знаходимо критичні значення параметрів  $(T_k, p_k, V_k)$ .

Введемо замість тиску, обсягу і температури безрозмірні параметри  $\tilde{p} = p/p_k$ ,  $\tilde{V} = V/V_k$ ,  $\tilde{T} = T/T_k$  – безрозмірні тиск, об'єм і температуру. Рівняння Ван-дер-Ваальса приймає тоді вигляд

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T},$$

з якого виключені всі індивідуальні характеристики газу – постійні  $a$  і  $b$ . Цей результат являє собою окремий випадок більш загального твердження – закону відповідних станів.

**Задача 6.8** Дослідити вид ізотерм і отримати вирази для критичних параметрів для газу, що підкоряється першому рівнянню Дітерічі.

**Розв'язання.** Рівнянням ізотерми є співвідношення

$$p(V) = \frac{RT}{V-b} e^{-a/RTV},$$

де температура  $T$  повинна вважатися постійною.

Знайдемо похідну  $(\partial p / \partial V)_T$ :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} \left( \frac{-1}{V-b} + \frac{a}{RTV^2} \right) e^{-a/RTV}.$$

З отриманого виразу видно, що знак похідної збігається зі знаком квадратного тричлена  $f(V) = -RTV^2 + a(V-b)$ . В області  $V \leq b$  даний тричлен наперед негативний, тобто в цій області він не має коренів. Якщо  $a - 4RTb > 0$ , то тричлен має два корені  $V_1$  і  $V_2$ , причому  $b \leq V_1 < V_2$ . У точках  $V = V_1$  і  $V = V_2$  тричлен, а з ним і похідна  $(\partial p / \partial V)_T$  змінюють знаки. Звідси випливає, що ізотерма буде у вигляді хвилястої кривої DBAE (див. рис. 13). При  $a - 4RTb < 0$  тричлен  $f(V)$  не має дійсних коренів, похідна  $(\partial p / \partial V)_T$  всюди негативна, і тому ізотерма являє собою монотонно спадну криву типу MN. Умова рівності коренів  $a - 4RTb = 0$  визначає критичну температуру.

Критичну температуру знайдемо з умови збігу коренів у рівнянні  $RT_k V^2 - a(V-b) = 0$ , тобто з рівності нулю дискримінанту. Також відразу обчислимо і критичний об'єм:

$$T_k = \frac{a}{4Rb}, \quad V_k = 2b.$$

Величину критичного тиску отримаємо підстановкою  $T_k$  і  $V_k$  в перше рівняння Дітерічі. Виконавши обчислення, знайдемо

$$p_k = \frac{a}{4b^2 e^2}.$$

Отримати значення термодинамічних параметрів в критичній точці можна було й іншим способом. Критична точка є точкою перегину для

графіка ізотерми, а тому в  $T = T_k$  маємо

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_k = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_k = 0.$$

Розв'язавши отриману систему рівнянь, ми і отримаємо  $(T_k, p_k, V_k)$ .

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 6.9** Дослідити вид ізотерм і отримати вирази для критичних параметрів для газу, що підкоряється другому рівнянню Дітерічі.

**Задача 6.10** Дослідити вид ізотерм і отримати вирази для критичних параметрів для газу, що підкоряється рівнянню Бертло.

**Задача 6.11** Знайти рівняння кривої інверсії в змінних  $\tilde{p}$ ,  $\tilde{T}$  диференціального ефекту Джоуля–Томсона для газу, що підкоряється першому рівнянню Дітерічі.

**Задача 6.12** Знайти рівняння кривої інверсії в змінних  $\tilde{p}$ ,  $\tilde{T}$  диференціального ефекту Джоуля–Томсона для газу, що підкоряється рівнянню Бертло.

## 7. Термодинаміка діелектриків і магнетиків

Для переходу до інших термодинамічних систем необхідно мати відповідні термічні рівняння стану і вираз для елементарної роботи  $\delta W$ , що інтегрується, який замінює колишній  $p dV$ .

Розглянемо термодинамічні властивості середовищ, що поляризуються (діелектриків), поміщених в зовнішнє електричне поле  $E$ . Як відомо з електродинаміки, повна елементарна робота, виконана джерелами електричного поля при зміні вектора індукції на  $dD$ , віднесена до одного молю для однорідного і ізотропного діелектрика ( $D \parallel E$ ), виражається формулою

$$\delta W = - \frac{V}{4\pi} E dD.$$

Робота, визначена даною формулою, є повна робота джерел поля, яка витрачається як на зміну поля  $E$ , створеного цими джерелами

спільно з пов'язаними зарядами діелектрика, так і на поляризацію діелектрика. З неї випливає, що для переходу від формул термодинаміки газів до формул термодинаміки діелектриків треба зробити заміну

$$p \rightarrow -\frac{V}{4\pi} E, \quad V \rightarrow D,$$

а диференціал внутрішньої енергії записати у вигляді

$$dU = T dS + \frac{V}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}.$$

Ми вважаємо об'єм діелектрика фіксованим, тобто нехтуємо електрострикцією і п'єзоелектричним ефектом.

Основна термодинамічна тотожність в яacobіанній формі набуває вигляду

$$-4\pi \frac{\partial(T, S)}{\partial(E, D)} = 1.$$

Подамо вираз для роботи в іншій формі, використовуючи відоме співвідношення  $\mathbf{D} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{V} \mathbf{p}$ , де  $\mathbf{p}$  – вектор поляризації (середній дипольний момент одного моля),  $V$  – об'єм одного моля. Розпишемо роботу  $\delta W$  у вигляді суми двох доданків:

$$\delta W = \delta W_1 + \delta W_2 = -d \left( \frac{VE^2}{8\pi} \right) - \mathbf{E} d\mathbf{p}.$$

Введемо термодинамічну функцію  $\tilde{U} = U - \frac{VE^2}{8\pi}$ , для якої природними змінними є  $S$  і  $\mathbf{p}$ , і отримаємо для її диференціала вираз

$$d\tilde{U} = T dS + \mathbf{E} d\mathbf{p},$$

а умова калібрування абсолютної ентропії запишеться у вигляді

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(E, p)} = -1.$$

Для діелектриків рівняння стану являє собою співвідношення між вектором поляризації  $\mathbf{p}$ , напруженістю електричного поля  $E$  і температурою. Вид рівняння стану різний для двох типів діелектриків – неполярних і полярних.

Розглянемо тепер термодинамічні властивості пара- і діаманетиків,

поміщених в зовнішнє магнітне поле  $H$ . Термодинаміка феромагнетиків виявляється значно складнішою завдяки тому, що в них відбуваються фазові переходи – перетворення феромагнетика в парамагнетик (це буде розглянуто в 10 розділі). З електродинаміки відомо, що повна елементарна робота, яку здійснюють джерела магнітного поля по зміні поля і по намагніченню речовини при зміні вектора індукції на величину  $d\mathbf{B}$ , віднесена до одного моля з об'ємом  $V$ , виражається формулою

$$\delta W = -\frac{V}{4\pi} H dB,$$

де ми обмежилися розглядом однорідних полів і однорідних та ізотропних магнетиків.

З даного співвідношення випливає, що для переходу від формул термодинаміки газів до формул термодинаміки магнетиків треба зробити заміну

$$p \rightarrow -\frac{V}{4\pi} H, \quad V \rightarrow B,$$

а диференціал внутрішньої енергії записати у вигляді

$$dU = T dS + \frac{V}{4\pi} H dB.$$

Ми вважаємо об'єм моля магнетика  $V$  постійним, тобто нехтуємо явищами магнітострикції і п'єзомагнетизму.

Основна термодинамічна тотожність в яacobіанній формі набуває вигляду

$$-4\pi \frac{\partial(T, S)}{\partial(H, B)} = 1.$$

Подамо вираз для роботи в іншій формі, використовуючи відоме співвідношення  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + \frac{4\pi}{V} \mathbf{M}$ , де  $\mathbf{M}$  – вектор намагнічення, або середній магнітний момент моля,  $V$  – об'єм одного моля. Розпишемо роботу  $\delta W$  у вигляді суми двох доданків

$$\delta W = \delta W_1 + \delta W_2 = -d \left( \frac{VH^2}{8\pi} \right) - H d\mathbf{M}.$$

Введемо термодинамічну функцію  $\tilde{U} = U - \frac{VH^2}{8\pi}$ , для якої

природними змінними є  $S$  і  $\mathbf{M}$ , і отримаємо для її диференціала вираз

$$d\tilde{U} = T dS + H dM,$$

а умова калібрування абсолютної ентропії запишеться у вигляді

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(H, M)} = -1.$$

**Задача 7.1** Для одиниці об'єму діелектрика з постійною густиною знайти різницю  $c_E - c_D$  між теплоємностями однорідного ізотропного діелектрика при постійній напруженості електричного поля  $E$  і індукції  $D$ .

**Розв'язання.** Задачу зручно розв'язувати, використовуючи визначення теплоємності через ентропію. У розглянутому випадку маємо

$$c_E = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_E, \quad c_D = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_D.$$

Перетворимо вираз для  $c_E$  за допомогою методу якобіанів:

$$c_E = T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, E)} = \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, D)} \frac{\partial(T, D)}{\partial(T, E)}.$$

Розкриваючи перший якобіан в правій частині співвідношення і враховуючи, що в ізотропному діелектрику  $D = \varepsilon E$ , маємо

$$c_E = T \varepsilon \left[ \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_D \frac{1}{\varepsilon} - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D \left( \frac{\partial s}{\partial D} \right)_T \right]. \quad (1)$$

Використовуючи вираз для диференціала вільної енергії одиниці об'єму діелектрика:

$$df = -sdT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D},$$

переконуємося в справедливості співвідношення

$$\left( \frac{\partial s}{\partial D} \right)_T = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D. \quad (2)$$

Підставляючи рівність (2) у вираз (1), отримуємо

$$c_E = c_D + \frac{T\varepsilon}{4\pi} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D^2. \quad (3)$$

Тепер залишилося обчислити похідну

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{D}{\varepsilon} \right) \right]_D = -\frac{D}{\varepsilon^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_D.$$

Підставляючи це співвідношення у формулу (3), знаходимо остаточно

$$c_E = c_D + \frac{TD^2}{4\pi\varepsilon^3} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_D^2.$$

Оскільки  $\varepsilon > 0$ , то права частина цього виразу завжди позитивна при  $T > 0$ . Тому  $c_E > c_D$ .

**Задача 7.2** Для одиниці об'єму магнетика з постійною густиною знайти різницю  $c_H - c_M$  між теплоємностями однорідного ізотропного магнетика при постійній напруженості магнітного поля  $H$  і магнітного моменту  $M$ .

**Розв'язання.** Завдання розв'язується аналогічно до попередньої задачі. Використовуючи співвідношення для теплоємностей

$$c_H = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_H, \quad c_M = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_M,$$

перетворимо вираз для  $c_H$ :

$$c_H = T \frac{\partial(s, H)}{\partial(T, H)} = T \frac{\partial(s, H)}{\partial(T, M)} \frac{\partial(T, M)}{\partial(T, H)} = T \chi \frac{\partial(s, H)}{\partial(T, M)},$$

оскільки магнітний момент  $M$  пов'язаний з напруженістю поля  $H$  співвідношенням  $M = \chi H$ . Розкриваючи визначник, отримуємо

$$c_H = T \chi \left[ \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_M \frac{1}{\chi} - \left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \right] = c_M - T \chi \left( \frac{\partial s}{\partial M} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M.$$

Похідну  $(\partial s / \partial M)_T$  обчислюємо за допомогою співвідношення, справедливого для ізотропних магнетиків:

$$df_2 = -sdT \pm H dM.$$

Знак плюс відповідає до пара- і феромагнетиків, де,  $\mathbf{M} \uparrow \uparrow \mathbf{H}$ ; знак мінус – до діамagnetиків, де вектори  $\mathbf{M}$  і  $\mathbf{H}$  спрямовані в протилежні сторони.

Звідси маємо

$$\left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T = \pm \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M.$$

Підставляючи це співвідношення у формулу для  $c_H$ , отримуємо

$$c_H = c_M \pm T \chi \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M^2.$$

Оскільки для пара- і феромагнетиків  $\chi > 0$ , а для діамagnetиків  $\chi < 0$ , то  $c_H$  у всіх випадках більше за  $c_M$ .

**Задача 7.3** Знайти зв'язок між ізотермічною  $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$  і адіабатичною  $\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S$  сприйнятливостями магнетика.

**Розв'язання.** Вирішимо за допомогою методу якобіанів.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S &= \frac{\partial(M, S)}{\partial(H, S)} = \frac{\partial(M, S)}{\partial(M, T)} \frac{\partial(M, T)}{\partial(H, T)} \frac{\partial(H, T)}{\partial(H, S)} = \\ &= \frac{C_M}{T} \frac{\partial(M, T)}{\partial(H, T)} \frac{T}{C_H} = \frac{C_M}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T, \end{aligned}$$

де  $C_M$  і  $C_H$  – теплоємності при постійному магнітному моменті і постійній напруженості магнітного поля відповідно.

Отримане співвідношення означає, що

$$\chi_S = \frac{C_M}{C_H} \chi_T.$$

**Задача 7.4** Знайти вираз для густини внутрішньої енергії  $u$  однорідного ізотропного діелектрика

**Розв'язання.** У розглянутому випадку  $D = \varepsilon E$  і вираз

$$du = T ds + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} d\mathbf{D}$$

записується у вигляді

$$du = T ds + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi\varepsilon} \mathbf{D} d\mathbf{D}.$$

Інтегрувати безпосередньо цю рівність не можна: діелектрична проникність  $\varepsilon$  не залишається незмінною при фіксованих  $\rho$  і  $s$ , оскільки в ході такого процесу змінюється температура системи. Але в загальному випадку  $\varepsilon = \varepsilon(T)$ . Тому виходити треба з виразу для диференціала густини вільної енергії  $f$ :

$$df = -s dT + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi\varepsilon} \mathbf{D} d\mathbf{D}.$$

Інтегруючи даний вираз при постійних  $T$  і  $\rho$  (діелектрична проникність  $\varepsilon$  в лінійній електродинаміці при цьому залишається постійною), знаходимо

$$f = f_0(T, \rho) + \frac{1}{8\pi\varepsilon} D^2, \quad (1)$$

де  $f_0(T, \rho)$  – густина вільної енергії в відсутність електричного поля.

Враховуючи, що  $s = -(\partial f / \partial T)_{\rho, D}$  за допомогою (1) отримуємо

$$s = -\left(\frac{\partial f_0(T, \rho)}{\partial T}\right)_\rho + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho, D} = s_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho, D}.$$

Тут  $s_0(T, \rho)$  – густина ентропії за відсутності електричного поля.

Тепер можна скористатися співвідношенням  $u = f + Ts$ . Враховуючи, що  $f_0 + Ts_0$  є густина внутрішньої енергії системи  $u_0$  за відсутності електричного поля, отримуємо

$$u = u_0(T, \rho) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \left[ 1 + \frac{T}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho, D} \right].$$

Другий доданок у квадратних дужках дає істотний внесок у густину енергії при сильній залежності діелектричної проникності від температури.

**Задача 7.5** У теорії молекулярного розсіювання світла фігурують

термодинамічні похідні від діелектричної проникності  $\varepsilon(\omega)$  на оптичній частоті  $\omega$  по ентропії  $(\partial\varepsilon/\partial S)_p$  і тиску,  $(\partial\varepsilon/\partial p)_S$ . У лінійній електродинаміці значення цих похідних беруться в граничному випадку звернення в нуль електромагнітного поля хвилі. Однак залежність  $\varepsilon(\omega)$  від ентропії  $S$  не може бути встановлена експериментально. В досліді може бути виявлена тільки залежність від температури. Виразити перераховані похідні через вимірні в досліді величини

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T.$$

**Розв'язання.** Перетворимо похідну  $(\partial\varepsilon/\partial S)_p$  за допомогою методу якобіанів, переходячи до змінних  $T$  і  $p$ :

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial(\varepsilon, p)}{\partial(S, p)} = \frac{\partial(\varepsilon, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, p)} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_p \frac{T}{C_p}.$$

Похідну  $(\partial\varepsilon/\partial S)_p$  можна виразити через швидкість звуку.

Враховуючи, що  $u^2 = (\partial p/\partial\rho)_S$ , маємо

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(\varepsilon, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\partial(\varepsilon, S)}{\partial(\rho, S)} \frac{\partial(\rho, S)}{\partial(p, S)} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S \frac{1}{u^2}.$$

Похідну  $(\partial\varepsilon/\partial\rho)_S$  можна перетворити, переходячи до змінних  $\rho$  і  $T$ :

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S = \frac{\partial(\varepsilon, S)}{\partial(\rho, S)} = \frac{\partial(\varepsilon, S)}{\partial(\rho, T)} \frac{\partial(\rho, T)}{\partial(\rho, S)}.$$

Розкриваючи перший якобіан в правій частині співвідношення, маємо

$$\frac{\partial(\varepsilon, S)}{\partial(\rho, T)} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho - \left(\frac{\partial S}{\partial\rho}\right)_T \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho.$$

Підставляючи цей вираз в попередню формулу, знаходимо

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho \left(\frac{\partial S}{\partial\rho}\right)_T \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho.$$

Оскільки маса системи  $M$  постійна, то похідну  $(\partial T/\partial S)_\rho$  можна записати таким чином:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_\rho = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \frac{T}{M c_V},$$

де  $c_V$  – питома теплоємність при постійному об'ємі. Похідну  $(\partial S/\partial\rho)_T$  можна перетворити таким чином:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\rho}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial(M/V)}\right)_T = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial(1/V)}{\partial S_T}\right)^{-1} = -\frac{V^2}{M} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{V^2}{M} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Підставляючи отримані співвідношення у формулу для  $(\partial\varepsilon/\partial\rho)_S$ , маємо

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_S = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T + \frac{1}{\rho^2 c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho.$$

Тут враховано, що  $\rho^2 = M^2/V^2$ .

Тепер залишається тільки підставити останній вираз у формулу для  $(\partial\varepsilon/\partial p)_S$ :

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{u^2} \left[ \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T + \frac{T}{\rho^2 c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_\rho \right].$$

**Задача 7.6** Конденсатор, заповнений діелектриком з проникністю  $\varepsilon$ , приєднаний до джерела живлення з постійною ЕРС. Як зміниться теплоємність одиниці об'єму діелектрика після від'єднання конденсатора від джерела живлення? Виразити початкову і кінцеву теплоємності через діелектричну проникність. Зміною об'єму діелектрика знехтувати.

**Розв'язання.** При замкнутому колі напруга на конденсаторі незмінна і дорівнює ЕРС джерела. Отже, залишається незмінною напруженість електричного поля між його обкладками. Тому в першому випадку теплоємність системи є  $c_E$ . При розімкнутому колі незмінним залишається електричний заряд на обкладках

конденсатора. Це відповідає незмінній індукції електричного поля. Отже, зміна теплоємності системи є  $c_D - c_E$ . Використовуючи формулу, отриману в задачі 7.1, маємо

$$c_D - c_E = -\frac{TD^2}{4\pi\epsilon^3} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{D,\rho}.$$

Для обчислення  $c_E$  і  $c_D$  зручно скористатися формулою (див. задачу 7.3)

$$s = -\left( \frac{\partial f_0(T, \rho)}{\partial T} \right)_\rho + \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho,D} = s_0(T, \rho) \frac{D^2}{8\pi\epsilon^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\rho,D}.$$

Оскільки  $D^2 / \epsilon^2 = E^2$ , то для величини  $c_E$  відразу маємо

$$c_E = c_0(T) + \frac{TD^2}{8\pi\epsilon^2} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{D,\rho} \right]_{E,\rho},$$

де  $c_0(T)$  – теплоємність незарядженого конденсатора.

Аналогічно для величини  $\tilde{n}_D$  отримуємо

$$c_D = c_0(T) - \frac{D^2}{4\pi\epsilon^3} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{D,\rho}^2 + \frac{TD^2}{8\pi\epsilon^2} \left( \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} \right)_{D,\rho}.$$

Не становить труднощів переконатися в тому, що останні доданки в правих частинах виразу для величин  $c_E$  і  $c_D$  однакові. Дійсно, в рамках лінійної електродинаміки діелектрична проникність середовища визначається її рівноважними властивостями за відсутності електричного поля. Тому похідні від діелектричної проникності по температурі при постійній індукції поля і при постійній напруженості поля однакові і збігаються з похідною по температурі за відсутності поля. Складаючи різницю останніх виразів, ми і отримуємо наведений вище результат для різниці  $c_D - c_E$ .

**Задача 7.7** Визначити теплоємності  $c_H$  і  $c_M$  одиниці об'єму магнетика, вважаючи його магнітну сприйнятливість  $M/H = \chi(T)$  заданою. Показати, що для парамагнетиків Кюрі  $\chi(T) = b/T$ , Кюрі-Вейсса  $\chi(T) = b/(T - T_0)$  і антиферомагнетика Нееля  $\chi(T) = b/(T + T_0)$

теплоємність  $c_M$  збігається з теплоємністю кристалічної решітки.

**Розв'язання.** Запишемо вираз для диференціала ентропії і рівність Гіббса:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{aN} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_{TN} da + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{Ta} dN,$$

$$dU = TdS - Ad a + \mu dN,$$

де  $a$  – якийсь зовнішній параметр,  $A$  – спряжена йому сила.

Виразивши з рівності Гіббса диференціал ентропії, ми можемо переписати часткові похідні від ентропії через похідні від внутрішньої енергії:

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{aN} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{TN} + A \right] da + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{Ta} - \mu \right] dN.$$

Прирівнюючи змішані похідні для ентропії, отримаємо

$$\frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right),$$

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{TN} + A \right] + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a} \right) + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{aN}.$$

Враховуючи потенційність внутрішньої енергії, маємо

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial T} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial a} \right).$$

Тоді

$$\left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_{TN} + A = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{aN}.$$

Продиференціюємо останній вираз по температурі  $T$

$$\left( \frac{\partial C_{aN}}{\partial a} \right) = T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{aN}.$$

Вважаючи відповідно до завдання 2.4  $a = H$ ,  $A = M = \chi(T)H$ , маємо

$$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right) = T \frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} H,$$

звідки

$$C_H = C(T) + T \frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} \frac{H^2}{2},$$

де  $C(T)$  – теплоємність одиниці об'єму твердого тіла за відсутності магнітного поля.

Зробивши вибір  $a = M$ ,  $A = -H = -M / \chi(T)$ , маємо

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right) = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{1}{\chi}\right) M,$$

$$C_M = C(T) - T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{1}{\chi}\right) \frac{M^2}{2} = C(T) - T \chi^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{1}{\chi}\right) \frac{H^2}{2}.$$

У перерахованих в умові задачі випадках зворотна сприйнятливості є лінійною функцією температури:  $1/\chi(T) = (T \mp T_0)/b$ , тому відразу маємо

$$C_M = C(T), \quad C_H = C(T) + \frac{bT}{(T \mp T_0)^3} H^2.$$

Слід відзначити аналогії цієї задачі з розглянутою раніше задачею 6.3. Дійсно, якщо зіставити незалежні «координати»  $a \rightarrow v \rightarrow M$ , то відповідні їм сили  $A \rightarrow p \rightarrow -H = -M / \chi$  є лінійними функціями температури, тому в обох випадках  $C_a(T, a) = C_a(T)$ .

Випадок  $T_0 \neq 0$  відповідає газу Ван-дер-Ваальса, а випадок  $T_0 = 0$  – ідеальному газу, у зв'язку з чим парамагнетик Кюрі часто називають ідеальним.

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 7.8** Зміна внутрішньої енергії оборотного гальванічного елемента в результаті проходження через нього заряду  $e$  при ізотермічному процесі надається виразом

$$U(T, e) = U(T) - ew(T),$$

де  $w(T)$  – зменшення енергії елемента при проходженні через нього

одиничного заряду. Знайти рівняння, що зв'язує електрорушійну силу джерела  $E$  і енергію  $w$ .

**Задача 7.9** Діелектрик з проникністю  $\varepsilon$  заповнює простір між пластинами плоского конденсатора. Визначте кількість теплоти, що виділяється в конденсаторі при квазістатичному зростанні напруги на конденсаторі від 0 до  $U$ .

**Задача 7.10** Один із способів отримання гранично низьких температур полягає у використанні адіабатичного розмагнічування парамагнітних кристалів. Визначте кількісну характеристику цього ефекту  $(\partial T / \partial H)_S$  для парамагнетика, що підкоряється закону Кюрі

$$M = \frac{\alpha H}{T}, \text{ де } \alpha - \text{константа Кюрі.}$$

**Задача 7.11** Визначити вид рівняння стану ідеального феромагнетика, внутрішня енергія якого  $U_M$  не залежить від  $M$ , а залежить тільки від температури («парамагнетик Кюрі»).

**Задача 7.12** Визначити вид рівняння стану ізотропного неідеального магнетика, якщо відомо, що його теплоємність  $C_M$  не залежить від  $M$  і що  $M = \chi \cdot H$  («парамагнетик Кюрі-Вейса»).

## 8. Термодинаміка систем зі змінною кількістю речовини

У даному розділі розглянемо термодинамічні системи, в яких кількість речовини може змінюватись. Прикладами подібних систем можуть служити тіла, в яких відбуваються ті чи інші хімічні перетворення або системи, в яких відбуваються фазові перетворення.

Внутрішня енергія такої системи зі змінною масою залежить від своїх природних змінних  $S$ ,  $V$  і від кількості речовини, яка характеризується числом молей  $N$ . Отже,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN,$$

де величина  $\mu$  має розмірність Дж/моль і називається хімічним потенціалом речовини. Хімічний потенціал, очевидно, визначається формулою



$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}.$$

Всі термодинамічні параметри поділяються на два типи:

1) екстенсивні (адитивні) – величини, які зі зростанням кількості речовини в системі при незмінних інших умовах зростають пропорційно до  $N$  (об'єм речовини  $V$ , внутрішня енергія  $U$ ). Введені раніше термодинамічні потенціали ( $F$ ,  $H$ ,  $G$ ) також є величинами екстенсивними;

2) інтенсивні – величини, які не змінюються при збільшенні розмірів системи (температура  $T$ , тиск  $p$ ). В силу формули  $dS = \delta Q/T$  ентропія також є адитивною величиною.

Зауважимо, що в силу визначень термодинамічних функцій  $F$ ,  $H$ ,  $G$  для хімічного потенціалу маємо такі співвідношення

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p},$$

звідки видно, що хімічний потенціал найбільш просто пов'язаний з термодинамічним потенціалом Гіббса, аргументами якого, крім  $N$ , є тільки інтенсивні величини  $T$  і  $p$ . Таким чином,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu(T, p) = \frac{G}{N},$$

тобто хімічний потенціал є термодинамічний потенціал, віднесений до одного молю речовини. Внаслідок цього для диференціала  $\mu$  маємо вираз

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp, \quad (*)$$

де  $\tilde{V}$  і  $\tilde{S}$  – об'єм і ентропія одного моля.

**Задача 8.1** Виразити похідну  $(\partial N / \partial \mu)_{T,V}$  через легко вимірювані величини.

**Розв'язання.** Використовуючи властивості якобіанів (розділ 1) похідну  $(\partial N / \partial \mu)_{T,V}$  можемо розписати таким чином:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \left[ \frac{\partial(N,V)}{\partial(\mu,V)} \right]_T = \left[ \frac{\partial(N,V)}{\partial(N,p)} \frac{\partial(N,p)}{\partial(p,V)} \frac{\partial(p,V)}{\partial(\mu,V)} \right]_T = \\ &= \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{V,T} \left[ \frac{\partial(N,p)}{\partial(\mu,N)} \right]_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{V,T} \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{N,T}. \end{aligned}$$

Хімічний потенціал як інтенсивна величина не залежить ні від числа молей, ні від об'єму, і тому в силу формули (\*) маємо

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{N,T} = \frac{1}{\tilde{V}} = \frac{N}{V}.$$

Підставивши отримані співвідношення, отримаємо

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} \left( \frac{N}{V} \right)^2.$$

**Задача 8.2** Система складається з  $N$  частинок одного сорту;  $U$ ,  $T$ ,  $V$  і  $\mu$  позначають відповідно внутрішню енергію, абсолютну температуру, об'єм і хімічний потенціал на одну частинку. Довести такі співвідношення:

$$\text{а) } \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu = -T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N};$$

$$\text{б) } \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \frac{1}{T};$$

$$\text{в) } \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \frac{1}{T} \geq 0.$$

**Розв'язання.** а) У разі незалежних змінних  $T$ ,  $V$  та  $N$  як термодинамічну функцію слід вибрати вільну енергію Гельмгольца  $F = U - TS$ , так що маємо:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial N} (TS + \mu dN)_{T,V} = \mu + T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} =$$

$$= \mu - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} \right)_V = \mu - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

б) Для переходу від незалежних змінних  $(T, V, \xi = \mu/T)$  до  $(T, V, \mu)$  врахуємо, що

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\mu,V} = -\frac{\mu}{T^2}, \quad \left( \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{T}.$$

Тоді

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\xi} &= \frac{\partial(N, \xi, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \frac{\partial(N, \xi, V)}{\partial(T, \mu, V)} \frac{\partial(T, \mu, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \\ &= \left| \begin{array}{cc} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} & \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \\ \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\mu,V} & \left( \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \end{array} \right| \frac{1}{\left( \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right)_{T,V}} = \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} - \frac{\left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\mu,V}}{\left( \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right)_{T,V}} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \end{aligned}$$

Підставивши вирази для похідних  $\frac{\partial \xi}{\partial T}$  і  $\frac{\partial \xi}{\partial \mu}$ , отримаємо

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} = \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} + \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Перший доданок можемо переписати у вигляді

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} = \frac{\partial(N, \mu, V)}{\partial(T, \mu, V)} = \frac{\partial(N, \mu, V)}{\partial(N, T, V)} \frac{\partial(N, T, V)}{\partial(T, \mu, V)} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

Таким чином,

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[ \frac{\mu}{T} - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \right].$$

Підставляючи в цей вираз відношення, отримане в пункті а), приходимо до шуканого результату

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \frac{1}{T}.$$

в) Для розв'язання завдання потрібно знати різницю теплоємностей при постійному об'ємі у разі постійного числа частинок і у випадку  $\xi = const$ . Перейшовши від незалежних змінних  $(T, V, \xi = \mu/T)$  до  $(T, V, N)$ , отримаємо

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} &= \frac{\partial(U, \xi, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \frac{\partial(U, \xi, V)}{\partial(T, N, V)} \frac{\partial(T, N, V)}{\partial(T, \xi, V)} = \\ &= \left| \begin{array}{cc} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} & \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \\ \left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{N,V} & \left( \frac{\partial \xi}{\partial N} \right)_{T,V} \end{array} \right| \frac{1}{\left( \frac{\partial \xi}{\partial N} \right)_{T,V}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} - \frac{\left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{N,V}}{\left( \frac{\partial \xi}{\partial N} \right)_{T,V}} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} = \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} - \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\xi,V} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}. \end{aligned}$$

Підставляючи в цей вираз відношення, отримане в пункті б), отримуємо

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}^2,$$

звідки і маємо необхідну нерівність, оскільки  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} > 0$ :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \frac{1}{T} \geq 0.$$

**Задача 8.3** З розгляду вільної енергії вивести рівняння Гіббса-Дюгема:

$$S dT - V dp + \sum_j N_j d\mu_j = 0.$$

**Розв'язання.** Будучи екстенсивною величиною, вільна енергія  $F(T, V, N_1, N_2, \dots)$ , як функція температури  $T$ , об'єму  $V$  і числа частинок, повинна мати вигляд

$$F(T, \alpha V, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha F(T, V, N_1, N_2, \dots).$$

Диференціюючи по параметру  $\alpha$  і поклавши  $\alpha=1$ , знаходимо

$$F = V \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} + \sum_j N_j \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_j},$$

що відповідає

$$F = -pV + \sum_j N_j \mu_j.$$

Рівняння Гіббса-Дюгема отримаємо шляхом диференціювання обох частин останнього рівняння при врахуванні співвідношення

$$dF = -S dT - p dV + \sum_j \mu_j dN_j.$$

**Задача 8.4** Вивести формулу для обчислення теплоємності при постійному об'ємі  $C_V$  як функції абсолютної температури  $T$ , об'єму  $V$  і хімічного потенціалу  $\mu$ .

**Розв'язання.** Теплоємність при постійному об'ємі зазвичай визначається для постійного числа частинок за формулою

$$C_{V,N} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

Перейшовши від незалежних змінних  $(T, V, N)$  до  $(T, V, \mu)$ , отримаємо

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} &= \frac{\partial(S, N, V)}{\partial(T, N, V)} = \frac{\partial(S, N, V)}{\partial(T, \mu, V)} \frac{\partial(T, \mu, V)}{\partial(T, N, V)} = \\ &= \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu,V} \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V}}{\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}} \frac{1}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu,V} - \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} \left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V}}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}}. \end{aligned}$$

Перший член в правій частині рівності пов'язаний з теплоємністю при постійному об'ємі і постійному хімічному потенціалі,  $C_{V,\mu} = T \left( \partial S / \partial T \right)_{V,\mu}$ . Для перетворення похідної  $(\partial S / \partial \mu)_{T,V}$  в другому доданку скористаємося одним із співвідношень Максвелла. З виразу для диференціала великого термодинамічного потенціалу  $\Omega$  маємо

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad p = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V},$$

і, отже,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu \partial T} = \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu}.$$

Тоді

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} - \frac{\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V}^2}{\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}}.$$

Помножуючи обидві частини рівності на  $T$ , отримуємо

$$C_{V,N} = C_{V,\mu} - \frac{T \left( \partial N / \partial T \right)_{\mu,V}^2}{\left( \partial N / \partial \mu \right)_{T,V}}.$$

**Задача 8.5** Для ідеального газу відома теплоємність при постійному об'ємі  $C_V = N f(T)$  ( $N$  – число молекул). Знайти вільну енергію  $F$ , внутрішню енергію  $U$ , ентропію  $S$  і хімічний потенціал  $\mu$ .

**Розв'язання.** Теплоємність при постійному об'ємі визначається за формулою

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Проінтегруємо дане співвідношення і отримаємо

$$S = \int_0^T \frac{C_V(\tau)}{\tau} d\tau + g_1(V, N) = N \int_0^T \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + g_1(V, N).$$

Тут  $g_1(V, N)$  є деяка функція змінних  $V$  і  $N$ .

З рівності  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$  для вільної енергії  $F$  випливає:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Інтегруючи дане співвідношення, знаходимо

$$F = -\int_0^T S(\tau) d\tau + g_2(V, N) = -N \int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{f(\tau')}{\tau'} d\tau' - T g_1(V, N) + g_2(V, N).$$

Інтегрування по частинах дає

$$\int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{f(\tau')}{\tau'} d\tau' = T \int_0^T \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau - \int_0^T f(\tau) d\tau.$$

Тоді

$$F = -NT \int_0^T \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + N \int_0^T f(\tau) d\tau - T g_1(V, N) + g_2(V, N).$$

Для внутрішньої енергії отримуємо вираз

$$U = F + TS = N \int_0^T f(\tau) d\tau + g_2(V, N).$$

Визначимо явний вигляд функцій  $g_1(V, N)$  і  $g_2(V, N)$ . Виражаючи тиск з рівності  $dF = -SdT - p dV + \mu dN$  і з рівняння стану ідеального газу, одержуємо співвідношення

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}.$$

Підставляючи отриманий вираз для вільної енергії  $F$ , отримаємо

$$-T \left(\frac{\partial g_1}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial g_2}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{V},$$

звідки для похідних функцій  $g_1$  і  $g_2$  маємо

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk}{V}, \quad \left(\frac{\partial g_2}{\partial V}\right)_T = 0,$$

і, отже,

$$g_1(V, N) = Nk \ln V + k\varphi_1(N), \quad g_2(V, N) = \varphi_2(N).$$

Підставляючи вирази для  $g_1$ ,  $g_2$  у співвідношення для  $F$ , знаходимо

$$F = -NT \int_0^T \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + N \int_0^T f(\tau) d\tau - NkT \ln V - kT\varphi_1(N) + \varphi_2(N).$$

Диференціюючи даний вираз по  $N$ , отримуємо хімічний потенціал

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -T \int_0^T \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \int_0^T f(\tau) d\tau - kT \ln V - kT \frac{d\varphi_1(N)}{dN} + \frac{d\varphi_2(N)}{dN}.$$

Оскільки хімічний потенціал  $\mu$  є питомим термодинамічним

потенціалом Гіббса, то він повинен являти собою функцію від величини  $V/N$ . Тоді має виконуватися співвідношення

$$\frac{d\varphi_1(N)}{dN} = -\ln N + \alpha \quad \Rightarrow \quad \varphi_1(N) = -N \ln N + N + N\alpha,$$

$$\frac{d\varphi_2(N)}{dN} = 0 \quad \Rightarrow \quad \varphi_2(N) = N\varphi_0,$$

де  $\alpha$  і  $\varphi_0$  деякі постійні величини.

Отримавши явний вигляд функцій  $g_1(V, N)$  і  $g_2(V, N)$ , знаходимо

$$F = -NT \int_0^T \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + N \int_0^T f(\tau) d\tau - NkT \ln \frac{V}{N} - NkT - NkT\alpha + N\varphi_0,$$

$$U = N \int_0^T f(\tau) d\tau + N\varphi_0,$$

$$S = N \int_0^T f(\tau) d\tau + Nk \ln \frac{V}{N} + Nk + Nk\alpha,$$

$$\mu = -\int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{f(\tau')}{\tau'} d\tau' - kT \ln \frac{V}{N} + \varphi_0 - kT\alpha =$$

$$= -\int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{f(\tau')}{\tau'} d\tau' - kT \ln \frac{p}{kT} + \varphi_0 - kT\alpha,$$

$$G = \mu N.$$

*Зауваження.* Вид функції  $G$ , який зазвичай використовується у випадку ідеального газу, приведений у розв'язку наступної задачі.

**Задача 8.6** Теплоємність при постійному тиску (для  $n$  молей) ідеального газу зазвичай записується у вигляді

$$C_p = nC_p^0 + nC_{\text{кол}}(T).$$

Тут  $C_p^0$  – питома теплоємність при постійному тиску, обумовлена поступальним і обертальним рухом молекул ( $C_p^0 = 5R/2$  для газу одноатомних молекул,  $C_p^0 = 7R/2$  для газу двоатомних молекул,  $C_p^0 = 4R$  для газу з багатоатомних молекул), а  $C_{\text{кол}}(T)$  – питома молярна теплоємність, обумовлена молекулярними коливаннями

$$(\lim_{T \rightarrow 0} C_{\text{кол}}(T) = 0).$$

Вивести формули для термодинамічного потенціалу і ентропії.

**Розв'язання.** Обчислення проводяться так само, як у задачі 8.6. Інтегруючи теплоємність  $C_p(T)$  і додаючи  $g_1(p, N)$  як постійної інтегрування, отримуємо

$$S = \int_0^T \frac{C_p(\tau)}{\tau} d\tau + g_1(p, n) = nC_p^0 \ln T + n \int_0^T \frac{C_{\text{кол}}(\tau)}{\tau} d\tau + g_1(p, n).$$

Оскільки  $(\partial G / \partial T)_p = -S$ , то, провівши ще одне інтегрування, знайдемо

$$G(p, T, n) = -nC_p^0(T \ln T - T) - n \int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{C_{\text{кол}}(\tau')}{\tau'} d\tau' - T g_1(p, n) + g_2(p, n).$$

Виражаючи об'єм з рівності  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$  і з рівняння стану ідеального газу, одержуємо співвідношення

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{nRT}{p}.$$

Підставляючи отриманий вираз для термодинамічного потенціалу  $G$ , отримаємо

$$-T \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T = V = \frac{nRT}{p},$$

звідки для похідних функцій  $g_1$  і  $g_2$  маємо

$$\left( \frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T = -\frac{nR}{p}, \quad \left( \frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T = 0,$$

і, отже,

$$g_1(p, n) = -nR \ln p + \varphi_1(n), \quad g_2(p, n) = \varphi_2(n).$$

Тут через  $\varphi_1$  і  $\varphi_2$  позначені постійні інтегрування. Підставляючи знайдені функції  $g_1$  і  $g_2$  в формулу для  $G$  і враховуючи, що  $G/n$  не залежить від  $n$ , отримуємо

$$\begin{aligned} G(p, T, n) &= -nC_p^0(T \ln T - T) - n \int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{C_{\text{кол}}(\tau')}{\tau'} d\tau' + \\ &+ TnR \ln p - T\varphi_1(n) + \varphi_2(n), \\ \varphi_1(n) &= n\alpha, \quad \varphi_2(n) = nU_0, \end{aligned}$$

де  $\alpha$  і  $U_0$  деякі постійні величини.

Поклавши  $\alpha - C_p^0 = iR$  (величина  $i$  називається хімічною постійною):

$$G(p, T, n) = n \left( U_0 - C_p^0 T \ln T + RT \ln p - \int_0^T d\tau \int_0^\tau \frac{C_{\text{кол}}(\tau')}{\tau'} d\tau' - iRT \right).$$

Вираз для ентропії отримуємо, диференціюючи співвідношення для  $G$  по температурі:

$$S(p, T, n) = n \left( C_p^0 \ln T - R \ln p + \int_0^T \frac{C_{\text{кол}}(\tau)}{\tau} d\tau + iR + C_p^0 \right).$$

*Зауваження.* Відповідно до виразу для термодинамічного потенціалу хімічний потенціал можна записати у вигляді

$$\mu = \bar{G}(T, p) = \bar{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0}.$$

Тут  $\bar{G}(T, p_0)$  – значення  $\bar{G}$  для деякого початкового тиску  $p_0$ .

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 8.7** Довести формулу  $\mu(T, p) = \tilde{G}(T, p) = G(T, p) / N$ , виходячи з визначень:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p}.$$

**Задача 8.8** Отримати термодинамічний потенціал Гіббса для суміші ідеальних газів, що складається з  $n_1$  молей одного і  $n_2$  молей іншого компонента.

**Задача 8.9** Визначити, яка функція є характеристичною, якщо як незалежні змінні системи обрані температура  $T$ , об'єм  $V$  і хімічний потенціал  $\mu$ .

**Задача 8.10** Хімічний потенціал однокомпонентного ідеального газу має вигляд

$$\mu = \varphi(T) + kT \ln [p / p_0(T)].$$

Отримати вираз для великого термодинамічного потенціалу  $\Omega(T, V, \mu)$ .

## 9. Умови рівноваги і стійкості термодинамічних систем

Теорія термодинамічної рівноваги була розвинена Гіббсом за зразком механічної статистики Лагранжа, тобто шляхом узагальнення і поширення принципу віртуальних переміщень на термодинамічні системи.

З механіки відомо, що механічна система при ідеальних зв'язках знаходиться в рівновазі, якщо сума робіт усіх сил, що задаються, при будь-якому віртуальному переміщенні системи дорівнює нулю (принцип віртуальних переміщень). Аналітично цей принцип (загальна умова рівноваги) записують таким чином. Нехай стан механічної системи визначається координатами  $q_1, \dots, q_n$ , а накладені на систему зв'язки виражаються умовами:

$$f_s(q_1, \dots, q_n) = 0, \quad s = 1, 2, \dots, k \leq n.$$

Тоді переміщення  $\delta q_1, \dots, \delta q_n$ , які допускаються цими зв'язками і називаються *віртуальними* або *можливими переміщеннями*, очевидно, задовольняють рівнянням

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f_s}{\partial q_i} \delta q_i = 0.$$

Якщо  $Q_i$  – узагальнена сила, спряжена координаті  $q_i$ , то принцип віртуальних переміщень має вигляд

$$\sum_{i=1}^n Q_i \delta q_i = 0.$$

Вирішуючи спільно ці рівняння методом невизначених множників Лагранжа, можна знайти конкретні умови рівноваги цієї механічної системи.

Поширюючи цей спосіб визначення умов рівноваги на термодинамічні системи, отримаємо загальні умови рівноваги і стійкості для систем, що знаходяться в різних зовнішніх умовах.

**Ізольована система.** ( $U = const$ ,  $V = const$ ,  $N = const$ )

Основна нерівність термодинаміки для нерівноважних процесів

$$TdS > dU + p dV \quad (1)$$

такої системи дає  $dS > 0$ , тобто ентропія ізольованої системи при нерівноважних процесах зростає. Коли ці процеси припиняться і настане стійка рівновага, ентропія системи буде максимальна.

Таким чином, загальною умовою стійкої рівноваги ізольованої системи є максимальність її ентропії. Позначивши ентропію системи в нерівноважному стані  $S$ , в рівноважному  $S_0$  і різницю  $S - S_0 = \Delta S$ , запишемо загальну умову стійкої рівноваги ізольованої системи у вигляді

$$\Delta S < 0 \quad \text{або} \quad \delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0.$$

**Система в термостаті при постійному об'ємі.** ( $T = const$ ,  $V = const$ ,  $N = const$ ). Основна нерівність термодинаміки для нерівноважних процесів (1), приведена до незалежних змінних  $V$  і  $T$ , набуває вигляду:

$$dF < -SdT - p dV.$$

Для системи, що знаходиться в термостаті, якщо вона не виконує зовнішньої роботи, отримуємо  $dF < 0$ , тобто у ізотермічній системі з постійним об'ємом енергія Гельмгольца при нерівноважних процесах зменшується і має мінімум при стійкій рівновазі. Ця загальна умова стійкої рівноваги ізотермічної системи, що не виконує зовнішньої роботи, можна записати у вигляді

$$\Delta F > 0 \quad \text{або} \quad \delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0,$$

причому рівність  $\delta F = 0$  є загальною умовою рівноваги, а нерівність  $\delta^2 F > 0$  – загальна (достатня) умова стійкості системи в термостаті при постійному об'ємі.

**Система в термостаті під постійним зовнішнім тиском.** ( $T = const$ ,  $p = const$ ,  $N = const$ ). Основна нерівність термодинаміки (1), приведена до змінних  $p$ ,  $T$ , набуває вигляду

$$dG < -SdT + V dp.$$

Для системи, зануреної в середовище з постійною температурою і тиском, отримуємо  $dG < 0$ . Отже, в такій системі при нерівноважних процесах енергія Гіббса зменшується і має мінімум при рівновазі. Тому загальна умова рівноваги і стійкості системи в термостаті з постійним зовнішнім тиском (мінімум енергії Гіббса) можна записати у вигляді

$$\Delta G > 0 \quad \text{або} \quad \delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0.$$

причому рівність  $\delta G = 0$  є загальною умовою рівноваги, а нерівність  $\delta^2 G > 0$  – загальна (достатня) умова стійкості системи.

Аналогічно можна показати, що при постійних ентропії і тиску стійка рівновага в системі настає при мінімумі її ентальпії:

$$\Delta H > 0 \quad \text{або} \quad \delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0,$$

а в системі з постійною ентропією і об'ємом стійка рівновага настає при мінімумі внутрішньої енергії:

$$\Delta U > 0 \quad \text{або} \quad \delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0.$$

**Система зі змінним числом частинок в термостаті при постійних хімічних потенціалах і об'ємі.** ( $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ,  $\mu_i = \text{const}$ ). Основна нерівність термодинаміки системи зі змінним числом частинок при незалежних змінних  $V$ ,  $T$  і  $\mu$ , для нерівноважних процесів має вигляд

$$d\Omega < -SdT - p dV - \sum_i N_i d\mu_i.$$

З цієї нерівності видно, що при нерівноважних процесах в системі зі змінним числом частинок, що знаходиться в термостаті при постійних  $V$  і  $\mu_i$ , термодинамічний потенціал  $\Omega$  зменшується ( $d\Omega < 0$ ) і має при стійкій рівновазі мінімум. Загальні умови рівноваги і стійкості такої системи запишуться у вигляді

$$\Delta\Omega > 0 \quad \text{або} \quad \delta\Omega = 0, \quad \delta^2\Omega > 0.$$

Загальні умови стійкості рівноваги термодинамічних систем призводять до того, що зовнішня дія, що виводить систему із стану рівноваги (шляхом зміни якого-небудь компонента з умов рівноваги: температури, тиску, концентрації, зовнішнього електромагнітного поля), викликає в цій системі такі процеси, які послабляють цю дію. Це положення було встановлено Ле Шательє в 1884 р., обґрунтовано Брауном в 1887 р. і названо принципом Ле Шательє–Брауна.

**Задача 9.1** Ідеальний газ знаходиться в адіабатно ізольованому циліндрі з поршнем під постійним зовнішнім тиском. Безпосередньо вивчисливши варіації ентропії  $\delta S$  і  $\delta^2 S$ , показати, що при рівновазі ентропія є максимальною.

**Розв'язання.** Для ідеального газу маємо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

З виразу  $\delta Q = C_V dT + p_0 dV$  при адіабатній ізоляції ( $\delta Q = 0$ ) отримуємо зв'язок  $C_V dT = -p_0 dV$  тому

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{RT}{V} - p_0 \right) dV = \frac{1}{T} (p - p_0) dV,$$

де  $p = RT/V$  – тиск газу. Звідси видно, що рівновага ( $dS = 0$ ) можлива тільки за умови  $p = p_0$ , причому, як ми зараз покажемо, ентропія в цьому випадку буде максимальна.

Ентропія ідеального газу дорівнює (задача 5.9)

$$S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S_0.$$

Нехай об'єм газу змінився на величину  $\delta V$ , а температура – на величину  $\delta T$ . Тоді для зміни ентропії маємо:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln \frac{T + \delta T}{T} + R \ln \frac{V + \delta V}{V} \approx C_V \frac{\delta T}{T} + R \frac{\delta V}{V} - \\ &- \frac{1}{2} \left( C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R \frac{\delta V^2}{V^2} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{RT}{V} - p_0 \right) \delta V - \frac{1}{2} \left( C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R \frac{\delta V^2}{V^2} \right). \end{aligned}$$

Звідки отримуємо

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{1}{T} (p - p_0) \delta V, \\ \delta^2 S &= - \left( C_V \frac{\delta T^2}{T^2} + R \frac{\delta V^2}{V^2} \right). \end{aligned}$$

З виразу для  $\delta^2 S$  видно, що вона від'ємна при будь-яких  $\delta T$  і  $\delta V$ . Отже, при рівновазі ентропія максимальна.

**Задача 9.2** Визначити умови рівноваги двох фаз різних речовин, тобто двофазної двокомпонентної системи, коли кожен компонент входить до складу тільки однієї фази.

**Розв'язання.** Маємо двофазну систему, що складається з різних речовин (наприклад, вода і газ). Ентропія такої системи дорівнює

$$S = N_1 s_1 + N_2 s_2,$$

а внутрішні параметри  $N_1, N_2, v_1, v_2, u_1, u_2$  задовольняють умовам

$$N_1 = \text{const}, \quad N_2 = \text{const},$$

$$N_1 u_1 + N_2 u_2 = U = \text{const}, \quad N_1 v_1 + N_2 v_2 = V = \text{const}.$$

Таким чином, з шести параметрів незалежними є тільки два, наприклад  $u_1$  і  $v_1$ .

Умову рівноваги знайдемо з рівності  $\delta S = 0$  при додаткових умовах

$$\delta N_1 = \delta N_2 = 0, \quad N_1 \delta u_1 + N_2 \delta u_2 = 0, \quad N_1 \delta v_1 + N_2 \delta v_2 = 0.$$

Отже, з умови  $N_1 \delta s_1 + N_2 \delta s_2 = 0$  маємо

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + N_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} = 0,$$

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} - N_1 \frac{\delta u_1 + p_2 \delta v_1}{T_2} = 0.$$

Звідки отримуємо умову рівноваги

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta v_1 = 0 \quad \text{з} \quad T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2.$$

На хімічні потенціали ніяка умова в даному випадку не накладається, оскільки у різних речовин не може бути обміну частинками.

З отриманих формул можна зробити загальний висновок, що при рівновазі гетерогенної системи з  $n$  фаз з  $k$  компонентами температура, тиск і хімічні потенціали кожного компонента в усіх фазах однакові:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(n)},$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)} = \dots = p^{(n)},$$

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \mu_j^{(3)} = \dots = \mu_j^{(n)}, \quad j = 1, 2, \dots, k.$$

Ці рівняння є умовами рівноваги гетерогенної системи. Вони дозволяють визначити кількість фаз (що складаються з декількох компонентів), здатних одночасно знаходитися в рівновазі, або кількість незалежних змінних гетерогенної системи, які можна змінювати, не

порушуючи її рівноваги. Це завдання було вирішене Гіббсом, тому отриманий ним результат називаємо правилом фаз Гіббса. Запишемо його:

$$n \leq k + 2.$$

Це співвідношення встановлює, що в системі з  $k$  компонентів одночасно може знаходитися в рівновазі не більше ніж  $k + 2$  фази.

**Задача 9.3** Розкриваючи нерівність  $\delta^2 G > 0$ , переконаєтеся у тому, що умовами стійкості термодинамічної рівноваги фізично однорідної та ізотропної системи є нерівності

$$1) \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0; \quad 2) C_V > 0.$$

**Розв'язання.** Розклавши зміну внутрішньої енергії у вираженні  $\Delta G$  по  $\delta S$  і  $\delta V$ , знайдемо

$$\delta^2 G = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 \right\}.$$

Умовою стійкості рівноваги  $\delta^2 G > 0$  при будь-яких змінах  $\delta S$  і  $\delta V$  є умова додатної визначеності квадратичної форми  $\delta^2 G$ , яка полягає у додатності головних мінорів:

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V > 0, \quad \left\{ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \right\} > 0. \quad (1)$$

Розглянемо першу з цих умов

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0.$$

Оскільки  $T > 0$ , то ця нерівність і дає умову стійкості у вигляді  $C_V > 0$ .

Щоб з'ясувати фізичний зміст другої з нерівностей (1), перетворимо його таким чином:



$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \left[ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right] = \frac{\partial \left( \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \right)}{\partial(S, V)}.$$

Зважаючи на значення похідних

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p,$$

отримуємо

$$\frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} > 0.$$

Використовуючи властивість якобіанів, переходимо до змінних  $T$  і  $V$ :

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \cdot \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_C} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0,$$

звідки й отримуємо необхідну нерівність  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ .

**Задача 9.4** Визначити умови рівноваги системи, що знаходиться в зовнішньому силовому полі з потенційною енергією  $\varphi(x, y, z)$ .

**Розв'язання.** За визначенням термодинамічної рівноваги, температура в усіх частинах тіла буде однією і тією ж. Знайдемо другу умову рівноваги для тіла, що знаходиться в полі, в якому потенційна енергія на одну частку дорівнює  $\varphi$ , виходячи з мінімуму термодинамічного потенціалу при рівновазі.

Різні частини тіла знаходяться в різних умовах за наявності поля. Зміна енергії малої частини тіла визначається не лише, як раніше (за відсутності поля), величиною  $dU = TdS - pdV + \mu dN$ , але ще і зміною потенційної енергії часток, що входять в дану частину тіла. Тому для системи в полі маємо

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \varphi dN,$$

звідки

$$dG = -SdT + Vdp + (\mu + \varphi)dN, \quad \mu + \varphi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{p, T},$$

а термодинамічний потенціал усього тіла  $G = \int (\mu + \varphi)dN$ .

З умови рівноваги відносного розподілу частинок

$$\delta G = \int (\mu + \varphi)\delta(dN) = 0$$

при збереженні повного числа часток в тілі  $\int \delta(dN) = 0$  отримуємо, що при рівновазі тіла в полі повинна дотримуватися умова  $\mu + \varphi = \text{const}$ , тобто «повні» потенціали усіх частин тіла мають дорівнювати один одному.

У полі тяжіння величина  $\varphi$  є функцією координат  $x, y, z$  центру мас молекул, тому при рівновазі

$$\mu(T, p) + \varphi(x, y, z) = \text{const}.$$

Звідси видно, що тиск в різних частинах при рівновазі системи в поле різний; за відсутності поля  $p$  скрізь одне й те ж. Диференціюючи останнє вираження, отримуємо  $d\mu + d\varphi = 0$ .

За умови однорідності поля тяжіння, коли  $\varphi = mgz$ , отримуємо

$$vdp + mgdz = 0,$$

і оскільки  $m/v = \rho$  – щільність середовища, то  $dp = -\rho g dz$ , що дає звичайний вираз для залежності гідростатичного тиску газу або рідини від висоти.

**Задача 9.5** Внаслідок електронної емісії в порожнині усередині металу утворюється електронний газ. Виходячи з мінімуму вільної енергії при рівновазі, визначити щільність електронного газу ( $n = N/V$ ) в порожнині при температурі  $T$ , якщо робота виходу електрона дорівнює  $I$ , а ентропія електронного газу дорівнює ентропії одноатомного ідеального газу.

**Розв'язання.** При тепловій рівновазі кількість електронів, випромінюваних за 1 с, дорівнює кількості тих, що поглинаються. Рівноважна щільність  $n$  електронів в об'ємі  $V$  при температурі  $T$  визначається з умови мінімуму вільної енергії  $F$ .

Нехай  $V=1$ . Внутрішня енергія електронного газу складається з середньої кінетичної енергії і суми робіт виходу:

$$U = \frac{3}{2}nkT + nI,$$

а його вільна енергія

$$F = U - TS = \frac{3}{2}nkT + nI - Tnk \left( \frac{3}{2} \ln T - \ln n + \ln b \right).$$

З умови мінімуму вільної енергії  $\left[ (\partial F / \partial n)_{T,V} = 0 \right]$  знаходимо рівноважну щільність електронного газу в порожнині

$$n = bT^{3/2} e^{-I/kT},$$

де  $b$  – постійна величина, що дорівнює  $2(2\pi mk)^{3/2} / \hbar^3$ .

Користуючись отриманою формулою, можна знайти число  $N$  електронів, що виходять з гарячої металеві поверхні. Воно безпосередньо визначає силу струму насичення розжареного катода.

**Задача 9.6** Циліндр, розділений легко ковзаючим поршнем на два відсіки з об'ємами  $V_1$  і  $V_2$ , в яких знаходяться  $N_1$  і  $N_2$  молів ідеального газу, поміщено в термостат з температурою  $T$ . Спочатку поршень закріплений, і тиск газу у відсіках різний та дорівнює  $p_1$  і  $p_2$ . Потім поршень звільняється, і в системі відбувається встановлення рівноваги. Знайти умову рівноваги.

**Розв'язання.** Оскільки температура, загальний об'єм і кількість речовини постійні, то умова рівноваги зводиться до мінімізації вільної енергії  $F$ .

Запишемо вирази для вільної енергії газу у кожному з відсіків  $F_i$ ,  $i=1,2$ :

$$F_i = U_i - TS_i = N_i C_{Vi} T - \frac{N_i RT}{\gamma_i - 1} \ln(TV_i^{\gamma_i - 1}) - TA_i = f_i(T) - N_i RT \ln V_i,$$

звідки отримаємо вираз для повної вільної енергії:

$$F = f(T) - N_1 RT \ln V_1 - N_2 RT \ln(V - V_1).$$

Вільна енергія цієї нерівноважної системи, окрім своїх аргументів  $T$ ,  $V$ , які фіксовані, залежить також від параметра  $V_1$ , по якому і слід мінімізувати  $F$ . Необхідною умовою рівноваги є рівність

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = -\frac{N_1 RT}{V_1} - \frac{N_2 RT}{V - V_1} = 0,$$

тобто рівність тисків у відсіках  $p_1 = p_2$ , причому  $V_1/V_2 = N_1/N_2$ .

**Задача 9.7** Замінімо в системі з попередньої задачі ліву стінку циліндра другим легко ковзаючим поршнем, що знаходиться під постійним тиском термостата  $p_0$ . У початковий момент часу поршні закріплені і тиск у відсіках  $p_1 \neq p_2 \neq p_0$ . Потім поршні звільняють і відбувається процес встановлення рівноваги. Визначити умову рівноваги системи.

**Розв'язання.** Оскільки температура, тиск  $p_0$  на систему і кількість речовини постійні, то умова рівноваги зводиться до мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса  $G = U - TS + p_0 V$ . Провівши обчислення, аналогічні тим, що були зроблені в попередньому завданні, отримаємо

$$G = U - TS + p_0 V = U_1 + U_2 - T(S_1 + S_2) + p_0(V_1 + V_2) = \\ = f(T) + N_1 RT \ln p_1 + N_2 RT \ln p_2 + p_0 \left( \frac{N_1 RT}{p_1} + \frac{N_2 RT}{p_2} \right).$$

При отриманні цього виразу ми скористалися формулами

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} \right) + const, \quad V_i = \frac{N_i RT}{p_i}.$$

Потенціал  $G$ , окрім своїх аргументів  $T$  і  $p_0$ , які фіксовані, залежить також від параметрів  $p_1$  і  $p_2$ , за якими його і слід мінімізувати. Маємо

$$\begin{cases} \frac{\partial G}{\partial p_1} = \frac{N_1 RT}{p_1} - \frac{p_0 N_1 RT}{p_1^2} = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial p_2} = \frac{N_2 RT}{p_2} - \frac{p_0 N_2 RT}{p_2^2} = 0 \end{cases}$$

звідки і отримуємо необхідну умову рівноваги  $p_1 = p_2 = p_0$ , тобто тиски у відсіках порівнюються із зовнішнім тиском.

## Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 9.8** Яка термодинамічна функція системи газ-пружина має мінімальне значення в стані рівноваги? Поршень на пружині поміщено в термостат з температурою  $T$ . Коефіцієнт жорсткості пружини  $k(T)$  і відстань між поршнем і лівою стінкою, коли пружина не напружена, дорівнює  $x_0$ , площа поперечного перерізу циліндра  $\sigma$ .

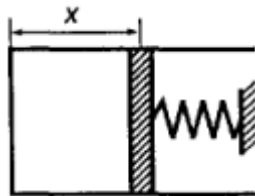


Рис. 21

Знайти рівноважне значення  $x$  і тиск газу  $p$  з міркувань екстремальності та елементарним способом.

**Задача 9.9** Покажіть, що умовою рівноваги системи, у якої  $V = \text{const}$  і  $S = \text{const}$ , є мінімум внутрішньої енергії  $U$ .

**Задача 9.10** Покажіть, що в системі з  $S = \text{const}$  і  $p = \text{const}$  рівновага настає при мінімумі ентальпії  $H$ .

## 10. Фазові переходи

Фазою називається фізично однорідна частина системи, яка відрізняється своїми фізичними властивостями від інших її частин і відокремлена від них чітко вираженою межею. Прикладами двофазних систем можуть служити рідина і насичена пара, рідина і кристал, дві кристалічні модифікації однієї і тієї ж речовини, що знаходяться в контакті один з одним, і т. д. У системі, в якій фази знаходяться в рівновазі, незначна зміна зовнішніх умов призводить до того, що деяка кількість речовини переходить з однієї фази в іншу (відбуваються фазові переходи).

Розглянемо рівновагу системи, що складається з двох фаз, здатних перетворюватися одна на іншу. Стан системи визначаємо тиском  $p$ , температурою  $T$  і трьома незалежними внутрішніми параметрами: питомими об'ємами першої і другої фаз  $v_1$  і  $v_2$  і масою першої фази  $m_1$  (маса другої фази дорівнює  $m_2 = m - m_1$ , де  $m$  – задана загальна маса обох фаз).

Умовами рівноваги фаз є, по-перше, рівність тисків  $p_1$  і  $p_2$  в обох фазах, які знаходяться у контакті, що забезпечує механічну рівновагу системи

$$p_1 = p_2 = p,$$

і, по-друге, рівність питомих термодинамічних потенціалів (хімічних потенціалів) обох фаз:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T).$$

Ці умови рівноваги отримують з умови мінімуму термодинамічного потенціалу нашої двофазної системи.

Розв'язуючи останнє рівняння відносно тиску  $p$ , отримуємо

$$p = p_s(T),$$

яке зображається на  $Tr$ -площині кривою рівноваги двох фаз.

Фазові переходи, що зустрічаються в природі, можна розбити на два класи: фазові переходи першого і другого роду.

Фазові переходи першого роду характеризуються тим, що при них стрибком змінюються енергія і питомий об'єм; тому при цих переходах має місце поглинання (чи виділення) теплоти (теплоти переходу). Сюди відносяться плавлення, випар, сублімація, багато переходів з однієї кристалічної форми в іншу, наприклад перехід сірки з ромбічної в моноклінну форму.

Фазовими переходами другого роду називаються такі переходи, для яких енергія і питомий об'єм не зазнають стрибка при переході: теплота при переході не виділяється і не поглинається; але теплоємність, температурний коефіцієнт розширення і стисливість в точці переходу змінюються стрибком. Приклади таких переходів: перехід заліза в точці Кюрі в парамагнітний стан, перехід металів при низьких температурах в надпровідний стан, перехід рідкого гелію I в рідкий гелій II, багато перетворень в кристалах.

Для переходів першого роду в точці переходу питомий термодинамічний потенціал (хімічний потенціал) безперервний, але його перші похідні  $\partial\mu/\partial p = v$  і  $\partial\mu/\partial T = -s$  (де  $v$  – питомий об'єм, а  $s$  – питома ентропія) зазнає стрибок. Стрибок ентропії дорівнює теплоті переходу  $\lambda$ , поділений на абсолютну температуру:  $\lambda = T(s_2 - s_1)$ .

Для переходів другого роду в точці переходу (на кривій рівноваги) безперервні не лише  $\mu$ , але й перші похідні  $\partial\mu/\partial p = v$  і  $\partial\mu/\partial T = -s$ , проте другі похідні зазнають стрибок:

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \frac{\partial v}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = \frac{C_p}{T}.$$

Для фазових переходів першого роду існує зв'язок між теплотою переходу, стрибком питомого об'єму і нахилом кривої переходу. Рівняння, що виражає цей зв'язок, називається рівнянням Клапейрона–Клаузіуса:

$$\frac{\lambda}{v_2 - v_1} = T \frac{\partial p_s}{\partial T}.$$

**Задача 10.1** Виходячи з умов рівноваги в двофазній однокомпонентній системі, отримати рівняння Клапейрона–Клаузіуса:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}.$$

**Розв'язання.** Рівняння Клапейрона–Клаузіуса можна отримати з умови рівності хімічних потенціалів при рівновазі двох фаз:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (1)$$

і зв'язує між собою теплоту переходу, стрибок питомого об'єму і нахил кривої рівноваги в точці переходу.

З рівності хімічних потенціалів виходить, зокрема, рівняння кривої рівноваги  $p = p(T)$ . Оскільки конкретний вид функції  $\mu(T, p)$  у більшості випадків невідомий, то і рівняння кривої рівноваги також неможливо написати в явному вигляді. Виявляється, проте, що диференціальне рівняння кривої рівноваги має набагато простіший вигляд і зв'язує між собою вказані вище легко вимірювані величини. Диференціюючи (1), отримуємо  $d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p)$  або

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T dp.$$

Враховуючи вираз для  $d\mu$  (розділ 8), маємо

$$d\mu = -s dT + v dp \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s, \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v.$$

Звідки отримуємо

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}.$$

Вводячи питому теплоту переходу на моль речовини  $\lambda = T(s_2 - s_1)$ , ми і отримаємо рівняння Клапейрона–Клаузіуса.

**Задача 10.2** За допомогою рівняння Клапейрона–Клаузіуса:

а) знайти вид залежності температури кипіння води  $T$  від висоти  $z$  над рівнем моря  $z = 0$ , вважаючи, що температура атмосфери постійна, питома теплота пароутворення води не залежить від температури, а  $v_{\text{води}} \ll v_{\text{пари}} \approx T/p$ ;

б) оцінити вагу людини, достатню для плавлення льоду під ковзанами при температурі,  $-1^\circ\text{C}$ . Щільності води і льоду дорівнюють  $1000 \text{ кг/м}^3$  і  $900 \text{ кг/м}^3$  відповідно. Питома теплота плавлення льоду  $\lambda = 335 \text{ кДж/кг}$

**Розв'язання.** Рівняння Клапейрона–Клаузіуса виводиться з умови рівності питомих потенціалів Гіббса двох фаз:  $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ , і має вигляд

$$(v_1 - v_2) dp = (s_1 - s_2) dT.$$

а) Вважаючи, що питома теплота пароутворення води  $\lambda = T(s_2 - s_1)$  постійна, а  $v_2 - v_1 \approx v_2 \approx T/p$ , приведемо рівняння до вигляду

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{T^2}.$$

Використовуємо барометричну формулу Больцмана

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{T_{\text{атм}}}\right),$$

і, інтегруючи отримане диференціальне рівняння, знаходимо

$$T(z) = T_0 \left(1 + \frac{mgzT_0}{\lambda T_{\text{атм}}}\right)^{-1},$$

де  $T_0$  – температура кипіння при  $z = 0$ ,  $T_{\text{атм}}$  – температура атмосфери.

Для адіабатичної моделі атмосфери замість барометричного розподілу маємо

$$\ln p(z) = \ln p_0 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(1 - \frac{z}{z_0}\right), \quad z_0 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{T_{\text{атм}}^{(0)}}{mg},$$

де  $T_{\text{атм}}^{(0)}$  – температура повітря на висоті  $z = 0$ , звідки

$$T(z) = T_0 \left( 1 - \frac{T_0}{\lambda} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left( 1 - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{mgz}{T_{\text{атм}}^{(0)}} \right) \right)^{-1}.$$

Для отримання чисельної оцінки врахуємо, що  $T_0 = 373 \text{ К}$ ,  $T_{\text{атм}}^{(0)} = 300 \text{ К}$ ,

$\lambda = 580 \frac{\text{кал}}{\text{г}} \cdot \frac{\text{г}}{N_A}$ ,  $m = 29 / N_A$ ,  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ ,  $1 \text{ кал} = 4.18 \cdot 10^7 \text{ эрг}$ , тоді

$$\frac{T_0 - T}{T_0} \approx 0.0092 \frac{z}{\text{км}},$$

що відповідає зниженню температури кипіння на  $1^\circ\text{С}$  кожні  $291 \text{ м}$  підйому до гори.

б) Для плавлення льоду потрібен тиск

$$\delta p = \frac{\delta T}{T} \frac{\lambda}{v_2 - v_1} \approx 134 \text{ атм},$$

що при площі леза ковзана  $34 \text{ см} \times 0,2 \text{ см}$  дає шукану вагу

$$P \approx 135 \cdot 7 = 945 \text{ кг}.$$

Отже, людина повинна мати масу близько тонни.

**Задача 10.3** Показати, що при фазових переходах 2-го роду скачки різних величин (питомої теплоємності і похідних першого порядку питомого об'єму) задовольняють співвідношенням Еренфеста

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c_p}{T} - \frac{dp}{dT} \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] &= 0, \\ \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] + \frac{dp}{dT} \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] &= 0, \\ \Delta c_p \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + T \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]^2 &= 0. \end{aligned}$$

**Розв'язання.** Знайдемо приріст величини хімічного потенціалу  $\mu$  при зміщенні уздовж кривої фазового переходу  $p = p(T)$  з точністю до членів другого порядку по  $dp$  і  $dT$ :

$$\begin{aligned} \delta(\Delta\mu) &= \delta(\mu_2 - \mu_1) = \Delta \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right] dp + \Delta \left[ \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right] dT + \\ &+ \frac{1}{2} \Delta \left[ \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T \right] (dp)^2 + \Delta \left[ \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} \right)_p \right] dp dT + \frac{1}{2} \Delta \left[ \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p \right] (dT)^2. \end{aligned}$$

Враховуючи вираз для  $d\mu = -s dT + v dp$ , маємо:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s, \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v.$$

Тоді

$$\delta(\Delta\mu) = \Delta v dp - \Delta s dT + \frac{1}{2} \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] (dp)^2 + \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp dT - \frac{\Delta c_p}{2T} (dT)^2.$$

При фазовому переході другого роду перші похідні  $\partial\mu/\partial p = v$  і  $\partial\mu/\partial T = -s$  безперервні, тому  $\Delta v = 0$ ,  $\Delta s = 0$  і

$$\delta(\Delta\mu) = \frac{1}{2} \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] (dp)^2 + \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp dT - \frac{\Delta c_p}{2T} (dT)^2.$$

Уздовж кривої фазової рівноваги  $\Delta\mu = 0$ , а значить

$$\frac{1}{2} \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] (dp)^2 + \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp dT - \frac{\Delta c_p}{2T} (dT)^2 = 0.$$

Ця рівність і повинна визначати диференціальне рівняння кривої рівноваги. Для того щоб значення  $dp/dT$  було єдиним, дискримінант квадратного рівняння повинен дорівнювати нулю, звідки ми і отримуємо третє з необхідних співвідношень

$$\Delta c_p \Delta \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + T \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]^2 = 0.$$

Для похідної  $dp/dT$  уздовж кривої фазової рівноваги з квадратного рівняння отримуємо вираження

$$\frac{dp}{dT} = - \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] / \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right],$$

що відповідає другому із співвідношень Єренфеста.

Для отримання першого співвідношення виключимо похідну  $dv/dp$  з отриманих двох.

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]}{\Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right]} = - \frac{\Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]^2}{\Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]}.$$

**Задача 10.4** З урахуванням ефекту Мейсснера для надпровідника і заданої залежності критичного магнітного поля від температури

$$H_{\text{кр}}(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right]$$

визначити приховану теплоту фазового переходу з нормального в надпровідний стан як функції зовнішнього магнітного поля  $H$  і розрахувати стрибок теплоємності в точці фазового переходу у випадку  $H = 0$ .

**Розв'язання.** Залежність критичного магнітного поля  $H_{\text{кр}}(T)$  визначається експериментальним графіком (див. рис. 22), який в області  $T \leq T_0$  можна апроксимувати функцією

$$H_{\text{кр}}(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right].$$

Згідно з рис. 22 провідник при  $T < T_0$  і  $H = 0$  знаходиться у надпровідному стані (s-фаза), в якому він продовжує знаходитися при зростанні магнітного поля до значення  $H = H_{\text{кр}}(T)$ , при якому відбувається перехід в нормальний стан (n-фаза).

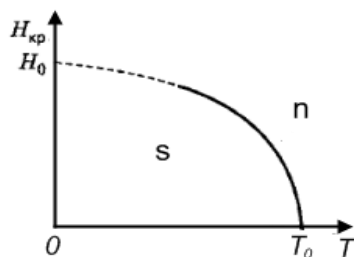


Рис. 22

Можна, навпаки, представити цей графік як залежність температури фазового переходу  $T_{\text{ф}}$  від величини зовнішнього магнітного поля:

$$T_{\text{ф}}(H) = T_0 \sqrt{\frac{H_0 - H}{H_0}}.$$

Найвища температура фазового переходу  $s \rightarrow n$   $(T_{\text{ф}})_{\text{max}} = T_0$  реалізується тільки у випадку  $H = 0$  ( $H_{\text{кр}}(T_0) = 0$ ).

При підрахунку зміни потенціалу Гіббса одиниці об'єму (хімічного потенціалу, помноженого на число частинок в одиниці об'єму), пов'язаного з ізотермічним (мається на увазі умова  $p = \text{const}$ , хоча для твердого тіла її недотримання мало що міняє) включенням магнітного поля  $H$ :

$$\Delta G(T, H) = - \int_0^H M(T, H') dH',$$

врахуємо чисто феноменологічно явище «виштовхування» магнітного поля індукції  $B$  з надпровідника, що називається ефектом Мейсснера:

$$s\text{-фаза: } B = 0, \quad M = \frac{B - H}{4\pi} = -\frac{H}{4\pi}, \quad \Delta G_s = G_s(T, H) - G_s(T, 0) = \frac{H^2}{8\pi};$$

$$n\text{-фаза: } B \cong H_0, \quad M = \frac{B - H}{4\pi} \cong 0, \quad \Delta G_n = G_n(T, H) - G_n(T, 0) \cong 0.$$

Якщо  $T < T_0$ , то розташування графіків  $G_s(T, H)$  і  $G_n(T, H)$  відповідає зображеному на рис. 23.

Жирна лінія означає термодинамічні стани, що відповідають мінімальному з двох можливих значень  $G(T, H)$ . З підвищенням  $T$  точка  $G_s(T, 0)$  все ближче зрушується до  $G_n(T, 0)$ , а точка перетину параболи  $G_s(T, H)$  з прямою  $G_n(T, H)$  все ближче зрушується до нуля, що відповідає зменшенню  $H_{\text{кр}}(T)$  при  $T \rightarrow T_0$ .

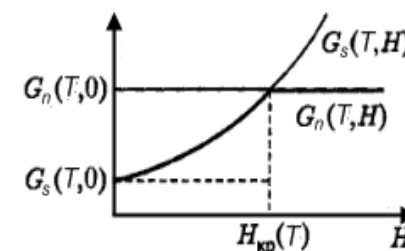


Рис. 23

Оскільки відповідно до приведених на рис. 23 графіків

$$G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = \frac{H_{\text{кр}}^2(T)}{8\pi},$$

то, враховуючи залежність від  $H$  потенціалів  $G_n(T, H) \cong G_n(T, 0)$  і  $G_s(T, H)$ , отримаємо

$$G_n(T, H) - G_s(T, H) = -\frac{H_{\text{кр}}^2(T)}{8\pi} + \frac{H^2}{8\pi}.$$

Оскільки ентропія одиниці об'єму системи  $S = -(\partial G / \partial T)_H$ , то для прихованої теплоти фазового переходу отримаємо

$$q = T(S_n - S_s) = -T \frac{H_{\text{кр}}(T)}{4\pi} \frac{dH_{\text{кр}}(T)}{dT} = \frac{T^2 H_0 H_{\text{кр}}(T)}{2\pi T_0^2}.$$

Цю величину, використовуючи наближений вираз для  $H_{\text{кр}}(T)$ , можна представити як функцію температури

$$q = \frac{H_0^2}{2\pi} \frac{T^2}{T_0^2} \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2}\right),$$

чи як функцію зовнішнього магнітного поля

$$q = \frac{(H_0 - H)H}{2\pi}.$$

Ми бачимо, таким чином, що перехід  $s \rightarrow n$  є в загальному випадку фазовим переходом першого роду. Виключенням є випадок  $H = 0$ : фазовий перехід в точці  $T = T_0$  характеризується рівною нулю прихованою теплотою переходу. Щоб з'ясувати тип фазового переходу в цій точці, досліджуємо поведінку теплоємності у випадку  $H = 0$ .

$$C_s - C_n = T \frac{\partial(S_s - S_n)}{\partial T} = \frac{T}{4\pi} \left\{ H_{\text{кр}}(T) \frac{\partial^2 H_{\text{кр}}(T)}{\partial T^2} + \left( \frac{\partial H_{\text{кр}}(T)}{\partial T} \right)^2 \right\},$$

звідки отримуємо кінцеву величину стрибка теплоємності у випадку  $T = T_0$ ,  $H_{\text{кр}} = 0$ :

$$\Delta C = \frac{T_0}{4\pi} \left( \frac{\partial H_{\text{кр}}(T)}{\partial T} \right)_{T=T_0}^2 = \frac{H_0^2}{\pi T_0},$$

таким чином фазовий перехід з надпровідного стану в нормальний, що відбувається при  $H = 0$ , є реально існуючим (практично єдиним) прикладом фазового переходу 2-го роду.

Експериментально здобуті значення  $\Delta C$  і розраховані «теоретично», тобто за допомогою похідної  $(\partial H_{\text{кр}}(T) / \partial T)_{T=T_0}$ , значення якої теж береться з експерименту, незважаючи на цілу низку прийнятих нами спрощень, виявляються досить близькими один до одного.

**Задача 10.5** Розглянути перехід з пароподібного стану в рідкий і утворення краплі рідини в парі цієї рідини. Знайти умови рівноваги для краплі, що знаходиться в парі (рис. 24).

**Розв'язання.** Стан системи визначатимемо тиском і температурою. Для того щоб знайти умови рівноваги, треба досліджувати термодинамічний потенціал  $G(p, T, v_1, v_2, m_1)$  і знайти його мінімум з урахуванням поверхневої вільної енергії. У даному випадку термодинамічний потенціал записується у вигляді

$$G = F + pV = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2) + \alpha S,$$

де  $m_1, m_2 = m - m_1; v_1, v_2$  – відповідно маси і питомі об'єми першої (рідкої) і другої (пароподібної) фаз; тиск  $p$  розглядаємо як зовнішній параметр;  $f_1, f_2$  – питомі вільні енергії;  $S$  – площа поверхні краплі;  $\alpha$  – поверхневий натяг на межі фаз.

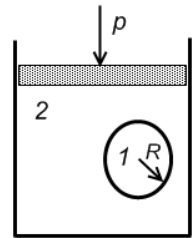


Рис. 24

Поверхневий натяг  $\alpha$  є функцією  $T$  і, строго кажучи, функцією  $v_1$  і  $v_2$ ; проте залежність  $\alpha$  від величин  $v_1$  і  $v_2$  ми враховувати не будемо. Крапля рідини матиме форму кулі. Це впливає з умови рівноваги, якщо вимагати мінімуму  $G$ , варіюючи форму краплі при постійних  $m_1, v_1, v_2$ . Тоді в  $G$  змінюється тільки член  $\alpha S$  і мінімум  $G$  буде відповідати формі кулі, для якої поверхня  $S$  мінімальна при заданому об'ємі краплі.

Як незалежні внутрішні параметри задачі, які треба варіювати при відшукуванні рівноваги, розглянемо величини  $v_1, v_2$  і  $m_1$ . Інші величини – маса другої фази  $m_2$ , радіус краплі  $R$  і її поверхня  $S$  – пов'язані з ними рівностями

$$m_2 = m - m_1, \quad \frac{4}{3}\pi R^3 = m_1 v_1, \quad S = 4\pi R^2.$$

Для отримання умови рівноваги необхідно вирішити систему

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v_1}\right)_{v_2, m_1} = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial v_2}\right)_{v_1, m_1} = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{v_1, v_2} = 0.$$

Розглянемо друге рівняння:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v_2}\right)_{v_1, m_1} = m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + p\right) = 0 \Rightarrow p_2 = -\frac{\partial f_2}{\partial v_2} = p.$$

Ми отримали тривіальний результат – тиск пари повинен дорівнювати тиску на поршень.

Розглянемо перше рівняння:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v_1}\right)_{v_2, m_1} = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p\right) + \alpha \left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1} = 0 \Rightarrow p_1 = p + \frac{\alpha}{m_1} \left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1}.$$

Вичислимо похідну в другому доданку.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1} = \frac{\partial S}{\partial R} \left(\frac{\partial R}{\partial v_1}\right)_{m_1} = \frac{\partial S / \partial R}{\partial v_1 / \partial R} = \frac{8\pi R}{4\pi R^2 / m_1} = \frac{2m_1}{R}.$$

Тоді тиск в краплі буде

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R}.$$

З формули видно, що на межі розділу двох фаз – краплі і пара – існує стрибок тисків, що дорівнює  $2\alpha/R$ , таким чином, ми отримали формулу Лапласа для надмірного тиску.

Розглянемо третє рівняння:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{v_1, v_2} = f_1 + p v_1 - (f_2 + p v_2) + \alpha \left(\frac{\partial S}{\partial m_1}\right)_{v_1, v_2} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m_1}\right)_{v_1, v_2} = \frac{\partial S / \partial R}{\partial m_1 / \partial R} = \frac{2v_1}{R}.$$

Таким чином,

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = f_1 + p v_1 - f_2 - p v_2 + \alpha \frac{2v_1}{R} = f_1 + p_1 v_1 - f_2 - p v_2.$$

Введемо питомі термодинамічні потенціали рідини і пари

$$g_1(p_1, T) = f_1 + p v_1, \quad g_2(p_2, T) = f_2 + p_2 v_2.$$

Враховуючи, що  $p_2 = p$ , третє рівняння запишеться у вигляді

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = g_1(p_1, T) - g_2(p, T).$$

Скорочено залежність від  $T$  надалі опустимо.

Нехай ми маємо перенасичену пару, так що  $p > p_H(T)$ , причому тиск насиченої пари  $p_H$  визначається умовою  $g_1(p_H) = g_2(p_H)$ , тобто рівновагою на плоскій межі фаз.

На плоскій межі ( $R = \infty$ ) пар при тиску  $p$  буде конденсуватися. Подивимось, як за цих умов поводитиметься крапля радіусу  $R$ . Для цього досліджуємо знак і величину похідної  $\partial G / \partial m_1$  залежно від радіусу краплі  $R$ .

Якщо крапля мала ( $R \rightarrow 0$ ), то  $p_1 > p$ , і оскільки  $\partial g / \partial p = v > 0$ , то і  $g_1(p_1) > g_2(p)$ , і маємо  $\partial G / \partial m_1 > 0$ . Якщо ж  $R = \infty$  (плоска поверхня), то оскільки  $p > p_1$  і рівновага відповідає рідкому стану,  $g_1(p_1) < g_2(p)$  і  $\partial G / \partial m_1 < 0$ . У точці, де  $g_1(p_1) = g_2(p)$ ,  $\partial G / \partial m_1 = 0$  і  $G$  має максимум (рис. 24). Відповідний цьому максимуму радіус краплі є  $R_k$ . Цей критичний радіус  $R_k$  ми можемо знайти з рівняння

$$g_1\left(p + \frac{2\alpha}{R}\right) = g_2(p).$$

Використовуючи графічну залежність  $\partial G / \partial m_1$  від  $R$ , можна побудувати графік зміни  $G$  залежно від радіусу  $R$ , як показано на рис. 25. З цієї залежності термодинамічного потенціалу від радіусу краплі виходять такі висновки.



Якщо в перенасичену пару ввести краплю з радіусом, більшим від критичного, то зростання краплі буде пов'язано зі зменшенням термодинамічного потенціалу; отже, відбуватиметься конденсація. Якщо ж радіус краплі менший за критичний, то відбуватиметься випар краплі; вона зникне, оскільки при зростанні краплі термодинамічний потенціал зростає.

У загальних рисах можна сказати, що справа зводиться до того, що при малих краплях поверхнева вільна енергія, пропорційна  $R^2$ , зростає швидше, ніж зменшується пропорційний  $R^3$  об'ємний член в термодинамічному потенціалі. Тому при малих краплях зростання їх виявляється «термодинамічно не вигідним» – він призводить до зростання термодинамічного потенціалу, і конденсація неможлива. При більш великих же краплях, починаючи з  $R = R_k$ , зменшення об'ємного члена, переважає зростання поверхневого, і конденсація стає можливою.

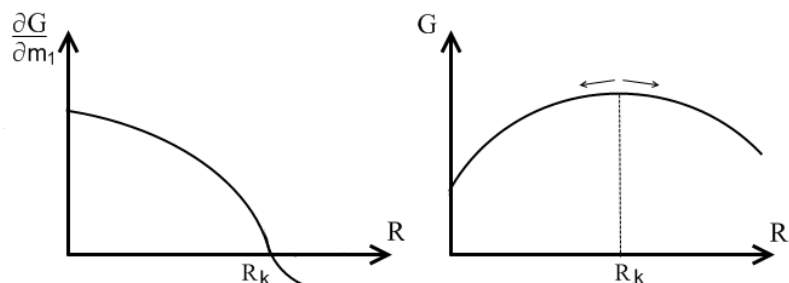


Рис. 25

Таким чином, для конденсації пересиченої пари потрібна присутність в ньому *зародків конденсації* – капель радіусу, що перевищує критичний. Пересичена пара без зародків може існувати, не конденсуючись, дуже довго. Його стан є прикладом метастабільного стану.

Розрахуємо критичний радіус краплі. Для малих  $p_1 - p$  маємо

$$g_1(p_1) = g_1(p) + \frac{\partial g_1}{\partial p}(p_1 - p) = g_1(p) + v_1 \frac{2\alpha}{R}.$$

Рівняння для критичного радіусу  $R_k$  можна записати у вигляді

$$g_1(p) - g_2(p) = -\frac{2\alpha v_1}{R_k}.$$

Враховуючи, що  $p > p_H$ , і розкладаючи в ряд в околі  $p_H$ , отримуємо

$$g_1(p) - g_2(p) = g_1(p_H) + \frac{\partial g_1}{\partial p}(p - p_H) - g_2(p_H) - \frac{\partial g_2}{\partial p}(p - p_H).$$

Припускаючи, що перенасичення пари невелике, і враховуючи, що за визначенням для  $p_H$  маємо  $g_1(p_H) = g_2(p_H)$  отримаємо

$$g_1(p) - g_2(p) = \left( \frac{\partial g_1}{\partial p} - \frac{\partial g_2}{\partial p} \right) (p - p_H) = (v_1 - v_2)(p - p_H) = -\frac{2\alpha v_1}{R_k},$$

звідки

$$R_k = \frac{2\alpha v_1}{(v_2 - v_1)(p - p_H)}.$$

З цієї формули видно, що критичний радіус пропорційний поверхневому натягу. Член  $p - p_H$  в знаменнику показує, що чим перенасиченіша пара, тим менше  $R_k$ , а отже, тим швидше почнеться конденсація.

Відзначимо, що роль зародків при конденсації і кристалізації можуть відігравати не лише краплі або кристали цієї речовини, але і частки сторонньої речовини (пил). Цю роль вони відіграватимуть у тому випадку, якщо поверхнєве натягнення на межі сторонньої речовини і даної рідини у разі конденсації значно менше, ніж на межі рідини і її пари. Тоді така частка, покрита навіть тільки тонким шаром рідини, поводитиметься, як крапля рідини того ж розміру, і викликати конденсацію.

Тому, щоб отримати переохолоджену пару або переохолоджену рідину, треба звільнити речовину від пилу і усунути доступ пилу в посудину шляхом попереднього очищення і вживання запаяних посудин. При цих запобіжних заходах вдається, наприклад, переохолоджувати воду і інші рідини на десятки градусів і переводити їх в дуже в'язкий склоподібний стан, який завдяки надзвичайно високій в'язкості виявляється вже практично стійким, таким, що не кристалізується.

**Задача 10.6** Розглянути вплив зарядів на конденсацію пари і показати, що його присутність викликає зростання навіть найменших

крапель. Це явище використовується в камері Вільсона, де конденсація пари відбувається при появі в них іонів.

**Розв'язання.** Вплив електричних зарядів на конденсацію пов'язаний з тим, що в цьому випадку, окрім об'ємного і поверхневого членів вільної енергії, відіграє роль ще й енергія електричного поля, яка залежить від розміру краплі. Наявність заряду і енергії його поля, на протилежну поверхневу натягненню, полегшує конденсацію.

Термодинамічний потенціал системи, що складається з пари і однієї краплі, можемо записати в такому вигляді

$$G = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2) + \alpha S + \Psi_{\text{эл}}.$$

Тут  $\Psi_{\text{эл}}$  – вільна енергія електричного поля. Позначивши через  $\epsilon$  діелектричну проникність рідини і вважаючи діелектричну проникність пари рівній одиниці, маємо

$$\Psi_{\text{эл}} = \int_{V_1} \frac{\epsilon E^2}{8\pi} dV + \int_{V_2} \frac{E^2}{8\pi} dV,$$

де  $E$  – напруженість електричного поля, а  $V_1$  і  $V_2$  – об'єми краплі і кулі. Крапля має форму кулі. Вважаємо, що на краплі є один зосереджений заряд (іон). Можна показати, що  $\Psi_{\text{эл}}$  матиме максимум, якщо заряд розташований в центрі краплі, так що це положення відповідає рівновазі. У такому разі електричне поле  $E$  радіальне і дорівнює

$$E = \frac{e}{\epsilon r^2}, \quad r < R; \quad E = \frac{e}{r^2}, \quad r > R.$$

Вільна енергія поля дорівнює

$$\Psi_{\text{эл}} = \frac{e^2}{2} \left( \int_a^R \frac{dr}{\epsilon r^2} + \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} \right) = \frac{e^2(1-1/\epsilon)}{2R} + \frac{e^2}{2aR},$$

де  $a$  – радіус іона.

Для отримання умов рівноваги розрахуємо похідні  $G$  по  $v_1, v_2, m_1$  і прирівняємо їх до нуля.

Умова  $\partial G / \partial v_2 = 0$  дасть, як і раніше  $p_2 = p$ . З умови  $\partial G / \partial v_1 = 0$  отримаємо

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2(1-1/\epsilon)}{8\pi R^4}.$$

Це формула Дж. Дж. Томсона, тільки у нього замість множника  $1-1/\epsilon$

стоїть 1, оскільки він приймав, що заряд розподілений по поверхні краплі, що практично для рідин, у яких  $\epsilon$  дорівнює декільком одиницям, дає несуттєву відмінність.

Вираз для похідної  $\partial G / \partial m_1$  має вигляд

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + v_1 \left( \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2(1-1/\epsilon)}{8\pi R^4} \right).$$

Вводячи питомі термодинамічні потенціали, запишемо

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = g_1(p_1) - g_2(p).$$

Формула для  $p_1$  показує, що для дуже маленьких крапель завжди  $p_1 < p$ , причому різниця між  $p_1$  і  $p$  може бути дуже велика. Тому не лише для перенасиченої пари, коли  $g_1(p) < g_2(p)$ , але і для ненасиченої пари, коли  $g_1(p) > g_2(p)$ , у разі дуже маленької зарядженої краплі при досить малому її радіусі  $\partial G / \partial m_1$  від'ємна, і така крапля буде зростати. Саме це явище використовується в камері Вільсона: поява іона відразу викликає конденсацію пари на ньому.

Поведінка заряджених крапель більшого розміру залежить від того, наскільки тиск  $p$  відрізняється від тиску насиченої пари  $p_1$ . Для дослідження цього питання розкладемо вираз  $g_1(p_1) - g_2(p)$  в ряд по ступеням  $p_1 - p_n$  і  $p - p_n$ :

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = (v_1 - v_2)(p - p_n) + (p_1 - p)v_1.$$

Введемо позначення

$$R' = \left[ \frac{e^2(1-1/\epsilon)}{4\pi\alpha} \right]^{1/3},$$

де  $R'$  залежить від властивостей рідини і заряду краплі, але не залежить від тиску пари. Тоді

$$p_1 - p = \frac{2\alpha}{R} \left( 1 - \frac{R'^3}{4R^3} \right).$$

Легко переконатися, що цей вираз має максимум при  $R = R'$ , причому максимальне значення  $p_1 - p$  дорівнює

$$p_1 - p = \frac{3\alpha}{2R'}.$$

Величину  $\partial G/\partial m_1$  можна записати у вигляді

$$\frac{\partial G}{\partial m_1} = (v_1 - v_2)(p - p_i) + \frac{2\alpha v_1}{R} \left( 1 - \frac{R'^3}{4R^3} \right);$$

її максимум лежить, очевидно, теж при  $R = R'$  і дорівнює

$$(v_1 - v_2)(p - p_H) + \frac{3\alpha v_1}{2R'}.$$

Якщо це максимальне значення  $\partial G/\partial m_1$  від'ємне, то, очевидно,  $\partial G/\partial m_1$  від'ємне для усіх значень  $R$ . Це буде при

$$(v_2 - v_1)(p - p_H) > \frac{3\alpha v_1}{2R'};$$

отже, при достатньому перенасиченні краплі будь-якого розміру зростають. Саме ця область пересичення використовується при роботі камери Вільсона. В цьому випадку поява іона відразу викликає конденсацію пари і необмежене зростання зарядженої краплі.

Якщо максимальне значення  $\partial G/\partial m_1$  додатне, тобто

$$(v_2 - v_1)(p - p_i) < \frac{3\alpha v_1}{2R'},$$

і оскільки при  $R \rightarrow 0$  величина  $\partial G/\partial m_1 < 0$ , то існує  $R$ , при якому  $\partial G/\partial m_1$  перетворюється на нуль. Якщо, крім того, пара пересичена, тобто  $p > p_i$ , то  $\partial G/\partial m_1$  перетворюється на нуль при двох значеннях  $R$ :  $R = R_1$  і  $R = R_2$ , оскільки в цьому випадку при  $R \rightarrow \infty$  величина  $\partial G/\partial m_1$  знову стає від'ємною. Знаходження цих значень  $R$  зводиться до розв'язання рівняння  $\partial G/\partial m_1 = 0$ .

Введемо позначення

$$x = \frac{R'}{R}, \quad b = \frac{(v_2 - v_1)(p - p_H)}{2\alpha v_1} R' = \frac{R'}{R_k},$$

тут через  $R_k$  позначено *критичний радіус*, який мала б крапля при тому ж тиску пари, якби заряду на ній не було (задача 10.2). У цих змінних рівняння  $\partial G/\partial m_1 = 0$  зводиться до рівняння четвертого ступеня

$$x^4 - 4x + 4b = 0.$$

Проаналізуємо отримане рівняння.

При  $b < 3/4$ , коли  $R' < (3/4)R_k$ , тобто для не дуже сильно перенасиченої пари, рівняння має два дійсні додатні корені  $x_1$  і  $x_2$ , один з яких близький до  $b$ , а інший – до  $\sqrt[3]{4}$ :

$$x_1 = b \left( 1 + \frac{1}{4}b^3 + \dots \right), \quad x_2 = \sqrt[3]{4} \left( 1 - \frac{1}{3\sqrt[3]{4}}b + \dots \right).$$

Цим кореням відповідають значення  $R_1 \approx R_k$  і  $R_2 \approx 0,63R'$ . При значенні  $R = R_2$  величина  $G$  має мінімум, при значенні  $R = R_1$  – максимум. Таким чином, в даному випадку ( $0 < b < 3/4$  при  $R > R_1$ ) величина  $\partial G/\partial m_1$  завжди від'ємна, так що краплі радіусу  $R > R_1$  завжди зростають. Величина  $R_1$  відіграє в цьому випадку роль критичного радіусу, що визначає розмір свідомо зростаючої краплі. Втім, на відміну від незаряджених крапель, тут краплі радіусу, меншого за  $R_1$ , зменшуватимуться тільки до певної межі, оскільки при  $R \rightarrow 0$  величина  $G$  зростає.

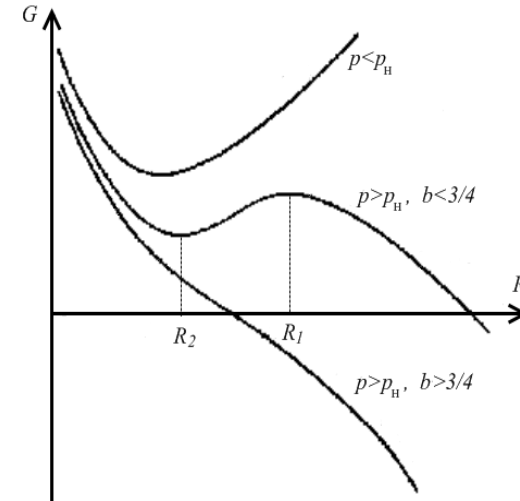


Рис. 23

У разі ненасиченої пари, коли  $b < 0$ , рівняння має тільки один дійсний додатний корінь, який при  $p \rightarrow p_H$  прямує до  $x_2 \approx \sqrt[3]{4}$ , а при збільшенні різниці  $p_i - p$  корінь  $x_2$  необмежено росте. Таким чином,

для ненасиченої пари  $G$  має мінімум; при малому  $p_H - p$  він лежить при  $R = R_2$ ; при зростанні  $p_H - p$  радіус  $R_2$  зменшується. Крапля радіусу, більшого за  $R_2$ , завжди випаровуватимуться.

Залежність термодинамічного потенціалу від радіусу краплі для усіх трьох випадків зображена на рис. 26. Для сильно перенасиченої пари, коли  $p > p_f$  і  $b > 3/4$  (тобто  $R_k > 4R'/3$ ), має місце зростання крапель усіх розмірів. Для слабо перенасиченої пари, коли  $p > p_H$  і  $0 < b < 3/4$  (тобто  $R_k < 4R'/3$ ), зростають краплі, починаючи з розміру  $R \approx R_k$ . Крім того, є область метастабільних крапель, значення радіуса яких лежать зблизька  $R'$ . Для ненасиченої пари стійким станом зарядженої краплі є крапля, розмір якої дорівнює  $R = R_2$ . Помітимо, що для практично цікавого випадку, коли заряд краплі дорівнює одному елементарному заряду (чи невеликій їх кількості), величина  $R'$  дуже мала. Наприклад, для водяної пари  $R'$  – близько  $10^{-7}$  см, тут вже, між іншим, не можна вважати поверхневий натяг  $\alpha$  рівним зазвичай вимірюваному значенню (розкладання  $g(p)$  в ряд лише наближене, так що усі формули вірні тільки якісно).

### Завдання для самостійного розв'язання

**Задача 10.7** Для двох фаз однокомпонентної системи відомі вільні енергії  $F_1(T, V)$  і  $F_2(T, V)$  як функції характеристичних змінних. Покажіть, що рівноважні об'єми фаз при заданій температурі  $T$  можна визначити, провівши загальну дотичну до кривих  $F_1(V)$  і  $F_2(V)$ .

**Задача 10.8** Три фази однокомпонентної системи 1, 2, 3 знаходяться в рівновазі один з одним в потрібній точці. Їх питомі об'єми рівні відповідно  $v_1, v_2, v_3$ . Нехай  $p_{12} = p_{12}(T)$ ,  $p_{23} = p_{23}(T)$ ,  $p_{13} = p_{13}(T)$  – рівняння кривих рівноваги відповідно між газоподібною і рідкою, рідкою і твердою, газоподібною і твердою фазами. Покажіть, що в потрібній точці має місце співвідношення

$$(v_1 - v_2) \frac{dp_{12}}{dT} + (v_2 - v_3) \frac{dp_{23}}{dT} + (v_3 - v_1) \frac{dp_{31}}{dT} = 0.$$

**Задача 10.9** Використовуючи рівняння Клапейрона–Клаузіуса,

знайдіть тиск насиченої водяної пари при температурі  $101^\circ\text{C}$ . Пар можна вважати ідеальним газом.

**Задача 10.10** Як показав Д. І. Менделєєв, поверхневий натяг рідини при критичній температурі дорівнює нулю. Як можна це довести?

## Література

1. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – 583 с.
2. Румер Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М. : Наука, 1977. – 552 с.
3. Базаров И. П. Термодинамика / И. П. Базаров. – М. : Высшая школа, 1991. – 376 с.
4. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика / Ю. Л. Климонтович. – М. : Наука, 1982. – 608 с.
5. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика / М. А. Леонтович. – М. : Наука, 1983. – 416 с.
6. Кубо Р. Термодинамика / Р. Кубо. – М. : Мир, 1970. – 304 с.
7. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики / А. И. Ансельм. – М. : Наука, 1973. – 424 с.
8. Квасников И. А. Термодинамика и статистическая физика. В 3-х томах / И. А. Квасников. – М. : УРСС, 2002.
9. Квасников И. А. Задачи по термодинамике и статистической физике / И. А. Квасников, В. Д. Кукин. – М. : Физический факультет МГУ, 2000. – 76 с.
10. Кондратьев А. С. Задачи по статистической физике : учеб. пособие для вузов / А. С. Кондратьев, В. П. Романов. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – 152 с.
11. Варикаш В. М. Сборник задач по статистической физике / В. М. Варикаш, А. И. Болсун, В. В. Аксенов. – М. : УРСС, 2004. – 224 с.

Навчальне видання

**Гах Андрій Геннадійович**  
**Ходусов Валерій Дмитрович**  
**Наумовець Артем Сергійович**

## **ЗБІРНИК ЗАДАЧ** **з термодинаміки та статистичної фізики**

Частина 1

Навчальний посібник

Коректор *О. В. Токар*  
Комп'ютерне верстання *А. Г. Гах*  
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16 Ум. друк. арк. 1,65. Тираж 100 пр. Зам. № 95/14

Видавець і виготовлювач  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна  
Тел. 705-24-32